ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

158. BAND, 1./2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

E. Kordes, Beitrag zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen. I. Mitteilung: Eutektische Systeme. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 10. 31) 1

H. Staudinger und *Eiji Ochiai*, Über hochpolymere Verbindungen. 57. Mitteilung. Viscositätsmessungen an Lösungen von Fadenmolekülen. (Eingegangen am 10. 10. 31) 35

Br. Jirgensons, Über die maximale flockende Wirkung organischer Stoffe bei bestimmten Konzentrationen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 9. 31) 56

Alfons Klemenc und *Franz Patat*, Zur Kenntnis des Verhaltens von atomarem Wasserstoff. III. Zur Kenntnis des Quecksilberhydrids. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 10. 31) 65

R. Eisenschitz, Die Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen und ihre Interpretation durch Raumbeanspruchung. (Eingegangen am 23. 10. 31) 78

Wolfgang Ostwald, Über Phasen-Grenzflächen, Phasen-Grenzlinien und Phasen-Grenzpunkte. (Eingegangen am 4. 11. 31) 81

K. Fajans und *T. Erdey-Grúz*, Über die Adsorption von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 10. 31) 97

Bücherschau.

ARTHUR HAAS, Einführung in die theoretische Physik. Bd. II. Atomtheorie, statistische Physik, Relativitätstheorie 152
ARTHUR HAAS, Atomtheorie 152
R. W. POHL, Einführung in die Physik. Bd. I. Mechanik und Akustik 153
ERIC JOHN HOLMYARD, Makers of Chemistry 154
J. ZENNECK, Aus Physik und Technik 157
HEINRICH LAMPERT, Die physikalische Seite des Blutgerinnungsproblems und ihre praktische Bedeutung 158
G. SCHUCHARDT, Patentbeschreibung und Patentschrift, ihre Bedeutung und Verwertung in der Erfinderarbeit 158
NIELS BOHR, Atomtheorie und Naturbeschreibung. Vier Aufsätze mit einer einleitenden Übersicht 159
ERNEST S. HEDGES, Colloids 159
ÉMILE MEYERSON, Identität und Wirklichkeit 160

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Kosaku Masaki, Über die Zusammensetzung komplexer Metall-Cyanradikale. Komplexes Nickel-Cyanradikal. (Eingegangen am 24. 11. 31.)

Werner Hückel, Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 11. 31.)

Béla v. Lengyel, Beiträge zum Verhalten der Quarzelektroden. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 11. 31.)

B. Kamienski, Elektrostatische Potentiale an der Phasengrenze Elektrolyt | unangreifbare Elektroden und die physikalische Chemie des Flotationsprozesses. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 2. 12. 31.)

W. A. Roth und *G. Becher*, Ordnungszahl und Bildungswärme. (Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. 12. 31.)

Haakon Flood, Die Wasserstoffüberspannung bei Legierungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 12. 31.)

Beitrag zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen.

I. Mitteilung: Eutektische Systeme.

Von

E. Kordes.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 31.)

Es werden früher vom Verfasser empirisch gefundene Gleichungen für die Lage des Eutektikums in binären Systemen mit den bekannten thermodynamischen Gleichungen von VAN 'T HOFF in Beziehung gebracht. Es wird gezeigt, dass die Lage des eutektischen Punktes in zahlreichen Systemen mittels der Schmelztemperaturen und der Schmelzwärmen der beiden reinen Komponenten annähernd berechnet werden kann.

In einer Reihe früherer Arbeiten[1]) konnte Verfasser zeigen, dass die Lage des eutektischen Punktes in binären Systemen, aus deren Schmelze die beiden Komponenten in reinem Zustand kristallisieren, durch folgende empirische Gleichung dargestellt werden kann:

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = a : b. \tag{1}$$

Hier bedeuten T_a, T_b und T_e die Schmelztemperaturen in absoluter Zählung der beiden reinen Komponenten A bzw. B sowie des Eutektikums; a und b stellen die Molenbrüche der beiden Komponenten im Eutektikum dar.

Eine ganz ähnliche Formel gibt die Gleichgewichte in Systemen mit kontinuierlichen Mischkristallreihen wieder[2]):

$$\frac{T_b - t_b}{T_b} : \frac{T_a - t_a}{T_a} = a : b. \tag{2}$$

Hier ist $t_a = a' \cdot T_x$ und $t_b = b' \cdot T_x$, wenn a' und b' die Molenbrüche der beiden Komponenten im Mischkristall und T_x die betreffende Gleichgewichtstemperatur bedeuten; a und b sind die Molenbrüche in der Schmelze. Man kann t_a und t_b formal gewissermassen als Partiallösungs- bzw. Partialschmelztemperaturen der beiden isomorphen Komponenten auffassen in Analogie zu den Partialdampfdrucken.

[1]) E. KORDES, Z. anorg. Ch. **154**, 93. 1926. **167**, 97. 1927. **168**, 177. 1927. **169**, 246. 1928. **173**, 1. 1928. [2]) E. KORDES, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 161. 1931.

Eine formal durchaus analoge empirische Gleichung gibt, wie Verfasser zeigen konnte[1]), die Gleichgewichte beim Verdampfen von flüssigen Gemischen bei konstanter Temperatur wieder:

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} = a : b. \tag{3}$$

Hier bedeuten P_a und P_b die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten A und B bei der betreffenden Temperatur; p_a und p_b sind ihre Partialdampfdrucke über der flüssigen Mischung, deren Zusammensetzung den Molenbrüchen a und b der beiden Komponenten entspricht. Da nach DALTON der Gesamtdampfdruck P_x gleich der Summe der Partialdampfdrucke ist, gilt:

$$P_x = p_a + p_b = a' \cdot P_x + b' \cdot P_x,$$

wenn a' und b' die Molenbrüche von A und B im Dampf bedeuten. Sofern die betreffenden Dämpfe dem Gesetz von DALTON folgen, darf man Gleichung (3) daher auch die unten stehende Gestalt geben:

$$\frac{P_b - b' \cdot P_x}{P_b} : \frac{P_a - a' \cdot P_x}{P_a} = a : b. \tag{3a}$$

Die formal untereinander übereinstimmenden Gleichungen (1), (2) und (3) zeigen uns die Abhängigkeit gewisser Partialeigenschaften, wie Lösungs- bzw. Schmelztemperatur oder Dampfdruck, der einzelnen Komponenten von der molaren Zusammensetzung der flüssigen Mischung.

Im idealen Falle, wenn zwischen den Molekülen gleicher Art in der Mischung dieselben Kräfte wirken, wie zwischen den ungleichen Molekülen, ändern sich die Partialeigenschaften der einzelnen Komponenten linear mit der Konzentration der flüssigen Mischung. Es gilt dann für die Grösse der betreffenden Partialeigenschaften e_a und e_b die Gleichung:

$$e_a = a \cdot E_a \quad \text{bzw.} \quad e_b = b \cdot E_b,$$

wenn E_a und E_b die Grössen dieser Eigenschaft bei den reinen Komponenten A bzw. B bedeuten. In der Regel werden jedoch Abweichungen von diesem Idealfall beobachtet, wobei für die Partiallösungstemperaturen sowie für die Partialdampfdrucke kompliziertere Kurven gefunden werden. Trotzdem gilt hier für die oben erwähnten Eigenschaften im allgemeinen die einfache empirische Beziehung:

$$\frac{E_b - e_b}{E_b} : \frac{E_a - e_a}{E_a} = a : b. \tag{4}$$

---

[1]) E. KORDES, Z. anorg. Ch. 181, 203. 1929.

Durch diese Beziehung wird die Abhängigkeit der beiden Partialkurven voneinander dargestellt. Ist uns für ein binäres System die Partialeigenschaft e_a der Komponente A in Abhängigkeit von dem Molenbruch der Mischung gegeben, so ist, sofern hierbei Gleichung (4) gilt, auch die Kurve der Partialeigenschaft e_b der Komponente B in Abhängigkeit von der Konzentration festgelegt. Wir müssen hierfür nur den Wert E_b dieser Eigenschaft für die reine Komponente B kennen.

In dieser Arbeit soll der Versuch unternommen werden, die vom Verfasser empirisch gefundenen Formeln mit thermodynamisch begründeten Gleichungen in Beziehung zu bringen.

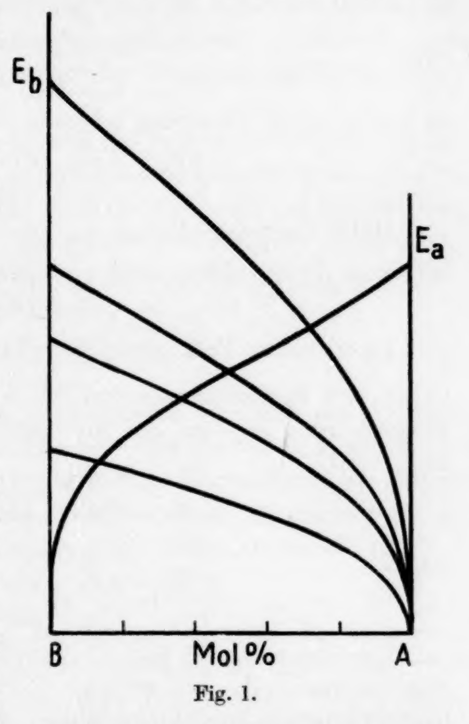


Fig. 1.

Bei den nunmehr anzustellenden Betrachtungen sollen stets folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Kurven der Partialeigenschaften fallen einsinnig ab mit der Konzentration der anderen Komponente, sie haben also weder Maxima noch Minima.

2. Beim Übergang aus einer Phase in die andere soll sich die Molekulargrösse der Komponenten sowohl im reinen Zustand, wie auch in den Mischungen nicht ändern; es soll hierbei also weder Dissoziation noch Assoziation der gleichen Moleküle und auch keine Bildung von neuen Molekülen durch Reaktion zwischen A und B einsetzen.

Zeichnen wir unter diesen Voraussetzungen eine beliebige Abhängigkeit der Partialeigenschaft e_a vom Molenbruch der Mischung und berechnen wir für verschiedene Grössen von E_b nach Gleichung (4) zu den einzelnen Konzentrationen die zugehörigen Werte von e_b (Fig. 1), so ergibt sich bei graphischer Auswertung der zusammengehörigen Kurvenpaare folgende neue empirische Beziehung zwischen beiden Partialkurven:

$$\frac{\frac{E_a - e_a}{E_a}}{b \cdot \left(\frac{e_a}{E_a} + \frac{e_b}{E_b}\right)} + \frac{\frac{E_b - e_b}{E_b}}{a \cdot \left(\frac{e_a}{E_a} + \frac{e_b}{E_b}\right)} = \frac{d \ln e_a}{d \ln a} + \frac{d \ln e_a}{d \ln b}.$$

Führen wir zur Abkürzung folgende Bezeichnungen ein:

$$\frac{E_a - e_a}{E_a} = \Delta E_a$$

$$\frac{E_b - e_b}{E_b} = \Delta E_b$$

und

$$\frac{e_a}{E_a} + \frac{e_b}{E_b} = \varepsilon_x,$$

so nimmt obige Gleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{\Delta E_a}{b \cdot \varepsilon_x} + \frac{\Delta E_b}{a \cdot \varepsilon_x} = \frac{d \ln e_a}{d \ln a} + \frac{d \ln e_b}{d \ln b}. \tag{5}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (4) geht (5) über in:

$$\frac{\Delta E_a}{b \cdot \varepsilon_x} = \frac{\Delta E_b}{a \cdot \varepsilon_x} = \frac{1}{2}\left[\frac{d \ln e_a}{d \ln a} + \frac{d \ln e_b}{d \ln b}\right]. \tag{6}$$

Im speziellen Falle, wenn die relativen Grössen $\frac{e_a}{E_a}$ und $\frac{e_b}{E_b}$ — die relativen Partialeigenschaften — in Abhängigkeit vom Molenbruch Partialkurven ergeben, die zur Ordinate bei $a = 0{\cdot}5$ symmetrisch sind, wird

$$\frac{d \ln e_a}{d \ln a} = \frac{d \ln e_b}{d \ln b}. \tag{7}$$

In diesem speziellen Falle gilt mithin ausserdem die Beziehung:

$$\frac{\Delta E_a}{b \cdot \varepsilon_x} = \frac{\Delta E_b}{a \cdot \varepsilon_x} = \frac{d \ln e_a}{d \ln a} = \frac{d \ln e_b}{d \ln b}. \tag{7a}$$

Die Gleichung (7) bzw. (7a) spielt, wie in der II. Mitteilung gezeigt werden soll, eine wichtige Rolle bei Schmelzdiagrammen mit kontinuierlichen Mischkristallreihen und bei den Dampfdrucken von Flüssigkeitsgemischen (bei letzteren die bekannte Gleichung von Duhem-Margules).

Erstarrungskurven in eutektischen Systemen.

A. Neigung der Erstarrungskurven im Eutektikum.

Bezeichnen wir entsprechend (4) mit T_a und T_b die absoluten Schmelztemperaturen der reinen Komponenten A und B sowie mit t_a und t_b die Temperatur ihres Kristallisationsbeginns in den Mischungen, so ergeben die t_a- bzw. t_b-Werte für die verschiedenen Molenbrüche a

bzw. b in der Flüssigkeit die beiden Erstarrungs- oder Löslichkeitskurven des betreffenden Schmelzdiagramms. Da die flüssige Phase unterhalb der eutektischen Temperatur nur instabil realisierbar ist, erhält man praktisch nur die Teile der Erstarrungskurven oberhalb der eutektischen Temperatur T_e. Wir können uns jedoch die Erstarrungskurven in das instabile Gebiet unterhalb T_e fortgesetzt denken und erhalten dann ein Zustandsbild der Erstarrungskurven, das formal dem der Partialdruckkurven analog ist. Wir wollen daher hier t_a und t_b über alle Konzentrationen, also auch im instabilen Gebiet, als „Partiallösungs- oder Partialschmelztemperaturen“ betrachten, um hierdurch die formale Analogie zu den Partialdampfdrucken hervorzuheben.

Wenn in dem betreffenden System die in dem vorherigen Kapitel angegebenen zwei Bedingungen erfüllt sind und ausserdem die beiden Komponenten sich aus der Schmelze rein ausscheiden, ohne Grenzmischkristalle zu geben, so wird der Zusammenhang zwischen beiden Löslichkeitskurven entsprechend (4) durch folgende empirische Gleichung dargestellt:

$$\frac{T_b - t_b}{T_b} : \frac{T_a - t_a}{T_a} = a : b. \tag{8}$$

Sehen wir von instabilen Zuständen ab, so haben wir nur eine einzige Konzentration — die eutektische — bei der sowohl t_a als auch t_b gleichzeitig gemessen werden können. Im Eutektikum ist jedoch $t_a = t_b = T_e$, wodurch obige Beziehung die Gestalt der allgemeinen eutektischen Gleichung (1)

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_b} = a : b$$

annimmt. Die oben erwähnte Bedingung, dass die Partialkurven weder Maxima noch Minima besitzen, bedeutet bei den Schmelzdiagrammen vollkommene gegenseitige Löslichkeit der beiden Komponenten im flüssigen Zustand. Diese Bedingung muss durchaus erfüllt sein, wenn Gleichung (1) ihre Gültigkeit behalten soll.

Da die relativen Erstarrungskurven, also die Kurven für $\frac{t_a}{T_a}$ und $\frac{t_b}{T_b}$ in Abhängigkeit von der Konzentration, im allgemeinen nicht symmetrisch zu der Temperaturordinate bei $a = 0{\cdot}5$ sind, so gilt bei ihnen nur die empirisch gefundene Beziehung (5) bzw. (6), nicht aber auch Gleichung (7). Wenden wir Gleichung (6) auf das Eutektikum an, so erhalten wir, wenn folgende Abkürzungen benutzt werden:

$$\frac{T_a - T_e}{T_a} = \Delta T_a$$

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} = \Delta T_b$$

und

$$\frac{T_e}{T_a} + \frac{T_e}{T_b} = \tau_e,$$

folgende Gleichung:

$$\frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_e}{a \cdot \tau_e} = \frac{1}{2}\left[\frac{d \ln t_a}{d \ln a} + \frac{d \ln t_b}{d \ln b}\right]_{t_a = t_b = T_e}. \qquad (9)$$

Wenn in eutektischen Systemen die oben erwähnten Bedingungen erfüllt sind und ausserdem die Lösungswärme L_a von 1 Mol A in einer sehr grossen Menge gesättigter Lösung (differentiale Lösungswärme) bei der jeweiligen Temperatur t_a stets der molekularen (positiven) Schmelzwärme Q_a der reinen Komponente A gleich ist, so lässt sich ihre Erstarrungskurve Iw. Schröder[1]) und J. J. van Laar[2]) zufolge nach der bekannten Gleichung:

$$\ln a = \frac{Q_a}{R}\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{t_a}\right)$$

berechnen. Wir lösen diese Gleichung nach t_a auf, setzen $R = 2$ und gehen zu Briggschen Logarithmen über. Wir erhalten dann:

$$t_a = \frac{\frac{Q_a}{2}}{\frac{Q_a}{2\,T_a} - 2{\cdot}3 \log a}.$$

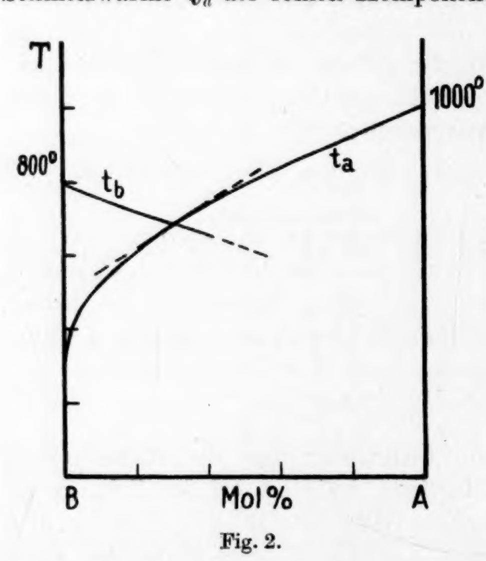


Fig. 2.

Es soll nun an Hand dieser Gleichung schematisch ein eutektisches System konstruiert werden. Setzen wir $T_a = 1000°$ sowie $Q_a = 5000$ cal/Mol, so erhalten wir die in Fig. 2 mit t_a bezeichnete Partialschmelzkurve der Komponente A. Wählen wir $T_b = 800°$ und berechnen nunmehr an Hand der Gleichung (8) die zugehörige Erstar-

[1]) Iw. Schröder, Z. physikal. Ch. 11, 449. 1893. [2]) J. J. van Laar, Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam 1903. Arch. Néerland. (2) 8, 264. 1903. Vgl. H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Bd. II, 1, S. 273ff., Braunschweig 1904.

rungskurve der Komponente B (in Fig. 2, Kurve t_b), so liegt der Schnittpunkt der beiden Kurven bzw. das Eutektikum bei $T_e = 684°$ und 31·5 Molproz. Hieraus ergibt sich für den eutektischen Punkt

$$\frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_b}{a \cdot \tau_e} = 0{\cdot}30.$$

Graphisch erhalten wir für die Tangenten an die Erstarrungskurven im Eutektikum

$$\frac{dt_a}{da} = 620 \rightarrow \frac{d \ln t_a}{d \ln a} = 0{\cdot}285,$$

$$\frac{dt_b}{db} = 315 \rightarrow \frac{d \ln t_b}{d \ln b} = 0{\cdot}315,$$

die halbe Summe ist somit:

$$\frac{1}{2}\left[\frac{d \ln t_a}{d \ln a} + \frac{d \ln t_b}{d \ln b}\right] = 0{\cdot}30.$$

Die auf beiden Wegen berechneten Werte stimmen also innerhalb der bei einer graphischen Ermittelung von Differentialquotienten üblichen Fehlergrenze vollkommen überein. Mit Hilfe dieses Beispiels sollte die Gültigkeit der empirisch gefundenen Beziehung (9) vor Augen geführt werden.

Nach VAN 'T HOFF gilt jedoch die bekannte Beziehung:

$$\frac{d \ln a}{dt_a} = \frac{L_a}{R t_a^2}, \tag{10}$$

in der L_a die differentiale Lösungswärme von t und R die Gaskonstante bedeuten (wenn L_a in cal/Mol angegeben wird, ist R somit gleich 1·985). Hieraus erhalten wir durch Umformung

$$\frac{d \ln t_a}{d \ln a} = \frac{R \cdot t_a}{L_a} \tag{11}$$

und entsprechend für die Komponente B:

$$\frac{d \ln t_b}{d \ln b} = \frac{R t_b}{L_b}. \tag{11a}$$

Setzen wir (11) und (11a) in die Gleichung (9) ein, so erhalten wir:

$$\frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_b}{a \cdot \tau_e} = \frac{R}{2}\left[\frac{t_a}{L_a} + \frac{t_b}{L_b}\right] \tag{12}$$

und hieraus unter Berücksichtigung, dass im Eutektikum $t_a = t_b = T_e$ und $\tau_e = \frac{T_e}{T_a} + \frac{T_e}{T_b}$ ist:

$$\Delta T_a = b\left[\frac{R}{2}\left(\frac{T_e}{T_a} + \frac{T_e}{T_b}\right)\left(\frac{T_e}{L_a} + \frac{T_e}{L_b}\right)\right] \tag{13}$$

oder $$\Delta T_a = b\left[R\cdot T_e^2\left(\frac{1}{T_a}+\frac{1}{T_b}\right)\left(\frac{\frac{1}{L_a}+\frac{1}{L_b}}{2}\right)\right] = b\cdot q, \qquad (14)$$

und ebenso für die Komponente B:

$$\Delta T_b = a\left[R\cdot T_e^2\left(\frac{1}{T_a}+\frac{1}{T_b}\right)\left(\frac{\frac{1}{L_a}+\frac{1}{L_b}}{2}\right)\right] = a\cdot q. \qquad (14a)$$

Der in eckigen Klammern stehende Teil dieser Gleichung (14) und (14a) (zur Abkürzung mit q bezeichnet) gibt an, in welchem Masse das gefundene Eutektikum von dem Schnittpunkt vollständig linearer Partialkurven abweicht, da q in letzterem Falle entsprechend dem RAOULTschen Gesetz bei allen Konzentrationen gleich Eins ist. Dieser Einfluss wirkt auf beide Komponenten in gleichem Masse, so dass wir durch Division dieser beiden Gleichungen (14) und (14a) die allgemeine eutektische Beziehung (1) erhalten.

Wir wollen die hier gefundenen Beziehungen mit den für verdünnte Lösungen gefundenen Gesetzen vergleichen. Enthält das Eutektikum nur sehr wenig von der Komponente A, so gilt — wenn Q_b die Schmelzwärme von B ist — nach VAN 'T HOFF:

$$-\frac{dT_b}{da} = \frac{T_b - T_e}{a} = \frac{RT_b^2}{Q_b}$$

oder hieraus:

$$\Delta T_b = aR[T_b]\left[\frac{1}{Q_b}\right].$$

Oben erhielten wir, ausgehend von den konzentrierten Lösungen, für diesen Fall Gleichung (14a):

$$\Delta T_b = aR\left[T_e\left(\frac{T_e}{T_a}+\frac{T_e}{T_b}\right)\right]\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{L_a}+\frac{1}{L_b}\right)\right].$$

Die formale Analogie beider Gleichungen tritt deutlich hervor. In Gleichung (14a) ist die Schmelztemperatur T_b des reinen Lösungsmittels ersetzt durch das Produkt

$$T_e\left(\frac{T_e}{T_a}+\frac{T_e}{T_b}\right);$$

an Stelle der reziproken Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels finden wir hier den Mittelwert der reziproken Lösungswärmen beider Komponenten im flüssigen Eutektikum.

Es soll nunmehr an Hand einiger bekannter Schmelzdiagramme die Gültigkeit der Gleichung (9) bzw. der aus ihr sich mittels der VAN 'T HOFFschen Beziehung ergebenden Gleichung (12) gezeigt werden.

Das Schmelzdiagramm von Menthol—Nitrobenzol ist von O. SCHEUER[1]) sorgfältig bestimmt worden. Die in Tabelle 1 unter „Temperatur gef." angegebenen Werte sind durch Interpolation seiner für sehr zahlreiche Mischungen ermittelten Schmelztemperaturen erhalten worden, während die Fig. 3 direkt mit sämtlichen Originalwerten gezeichnet wurde. Berechnen wir aus den gefundenen t_a- bzw. t_b-Werten mit Gleichung (8) den dazugehörigen instabilen Teil der Erstarrungskurve der anderen Komponente, so erhalten wir die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für t_a inst. bzw. t_b inst. Der Schnittpunkt der beiden Kurven, also das Eutektikum, liegt bei $T_e = 275{\cdot}6°$ abs. und 8·1 Molproz. Menthol. Ist Menthol die Komponente A und Nitrobenzol die Komponente B, so erhalten wir im Eutektikum:

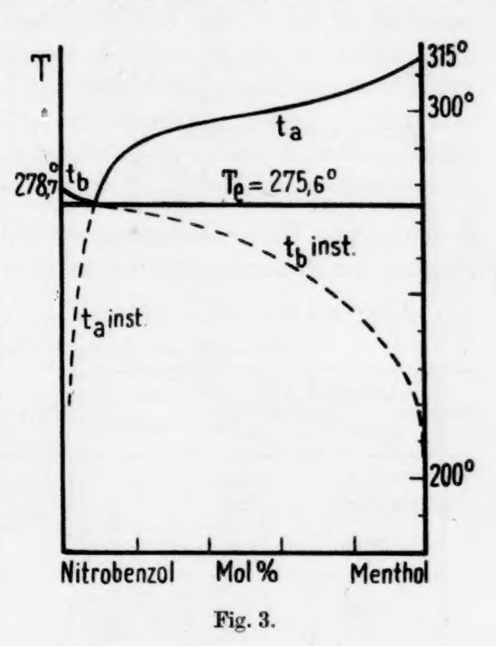


Fig. 3.

$$\frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_b}{a \cdot \tau_e} = 0{\cdot}073.$$

Tabelle 1. System Menthol—Nitrobenzol.
(Gefundene Werte nach O. SCHEUER.)

Molproz. Menthol	Abs. Temperatur		Molproz. Menthol	Abs. Temperatur	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	278·75	0 t_a inst.	40	297·2	268·3 t_b inst.
2	~277·4	—	50	299·0	264·6 „
5	~276·1	258·3 „	60	300·5	259·5 „
10	280·2	275 t_b inst.	70	302·8	253·5 „
15	286·7	274·2 „	80	305·6	245·6 „
20	290·8	273·2 „	90	309·5	235·0 „
30	295·0	271·1 „	100	315·0	0 „

[1]) O. SCHEUER, Z. physikal. Ch. 72, 513. 1910.

Die Tangenten an die Erstarrungskurven im Eutektikum ergeben:

$$\frac{d\,t_a}{d\,a} \approx 340 \rightarrow \frac{d \ln t_a}{d \ln a} \approx 0{\cdot}100,$$

$$\frac{d\,t_b}{d\,b} \approx 13{\cdot}5 \rightarrow \frac{d \ln t_b}{d \ln b} \approx 0{\cdot}045.$$

Wir erhalten somit:

$$\frac{1}{2}\left[\frac{d \ln t_a}{d \ln a} + \frac{d \ln t_b}{d \ln b}\right] \approx 0{\cdot}0725$$

in genügender Übereinstimmung mit obigem Wert von 0·073. Aus der Neigung der Erstarrungskurven im Eutektikum erhalten wir nach der VAN 'T HOFFschen Beziehung für die Lösungswärmen von Menthol bzw. Nitrobenzol im flüssigen Eutektikum

$$L_a \approx 5470 \text{ cal/Mol},$$

$$L_b \approx 12150 \quad ,, \quad .$$

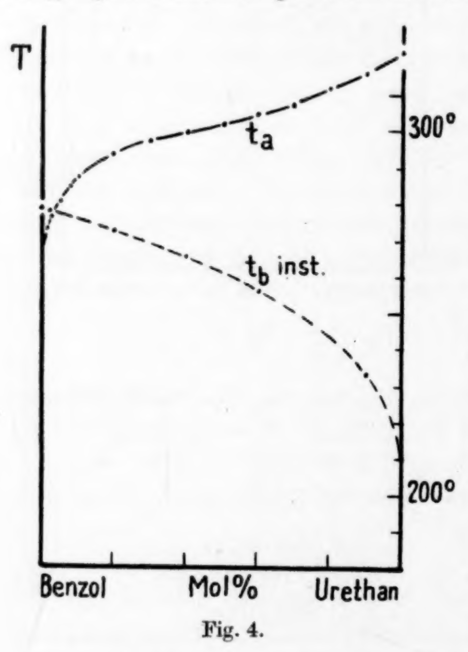


Fig. 4.

Das in den Gleichungen (14) und (14a) in der eckigen Klammer stehende Korrektionsglied q hat hier den Wert 0·135.

Das Schmelzdiagramm von Urethan—Benzol ist von N. A. PUSCHIN[1]) für verschiedene Drucke untersucht worden, wobei sich das Eutektikum von $T_e = 277{\cdot}3°$ abs. und 3·04 Molproz. Urethan bei $p = 1$ kg/cm² bis zu $T_e = 332{\cdot}4°$ abs. und etwa 68 Molproz. Urethan bei $p = 4050$ kg/cm² ändert. Die Lage des Eutektikums folgt bei den verschiedenen Drucken trotz der sehr erheblichen Verschiebung innerhalb der Messfehler recht gut der allgemeinen Gleichung (1). Hier soll jedoch nur das System bei $p = 1$ kg/cm² benutzt werden. Fig. 4 gibt das von PUSCHIN gefundene Diagramm wieder; Tabelle 2 enthält in der zweiten Spalte eine Anzahl seiner Messungen. An Hand der experimentell gefundenen Werte wurden auch hier mit Gleichung (8) die

[1]) N. A. PUSCHIN, Z. physikal. Ch. 118, 447. 1925.

instabilen Teile der Erstarrungskurven berechnet (in Tabelle 2 unter t_a inst. bzw. t_b inst.) und in Fig. 4 gestrichelt dargestellt. Die eutektischen Haltepunkte wurden von PUSCHIN von 5 bis 90 Molproz. Urethan beobachtet; bei 5 Molproz. Urethan wurde der Haltepunkt bei $T_e = 277·2°$ abs. gefunden. Aus dem Schnittpunkt der beiden Erstarrungskurven findet man in Fig. 4 das Eutektikum bei $T_e = 277·3°$ abs. und 3·04 Molproz. Urethan. Aus den Schmelzpunkten der reinen Stoffe, der Temperatur und der Konzentration des Eutektikums erhalten wir:

$$\frac{\varDelta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\varDelta T_b}{a \cdot \tau_e} = 0·0758.$$

Tabelle 2. System Benzol—Urethan bei $p = 1\ \mathrm{kg/cm^2}$.
(Gefundene Werte nach N. A. PUSCHIN.)

Molproz. Urethan	Abs. Temperatur		Molproz. Urethan	Abs. Temperatur	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0·0	278·5	0 t_a inst.	30·0	296·8	—
0·55	278·18	—	40·0	298·7	265·5 t_b inst.
1·5	277·86	273·5 „	50·1	301·4	—
1·9	277·70	—	59·95	304·1	256·2 „
2·5	277·50	276·3 „	70·0	307·1	—
5·0	280·5	—	79·98	312·0	—
7·9	284·5	—	89·97	315·6	234·1 „
10·0	287·0	—	100	321·3	0 „
20·0	293·0	272·4 t_b inst.			

Für die Neigung der Erstarrungskurven finden wir im eutektischen Punkt aus Fig. 4:

$$\frac{d\,t_a}{d\,a} \approx 200 \rightarrow \frac{d \ln t_a}{d \ln a} \approx 0·022,$$

$$\frac{d\,t_b}{d\,b} \approx 37 \rightarrow \frac{d \ln t_b}{d \ln b} \approx 0·129.$$

und hieraus

$$\frac{1}{2}\left[\frac{d \ln t_a}{d \ln a} + \frac{d \ln t_b}{d \ln b}\right] \approx 0·0755$$

in Übereinstimmung mit dem oben berechneten Wert.

Die nach VAN 'T HOFFs Gleichung (11) ermittelten Lösungswärmen von Urethan (L_a) und Benzol (L_b) im Eutektikum sind:

$$L_a \approx 25120\ \text{cal/Mol},$$
$$L_b \approx 4260\ \ „\ .$$

Das in der Gleichung (14) bzw. (14a) enthaltene Korrektionsglied q hat in dem System Urethan—Benzol den Wert 0·141.

Das eutektische System $SiCl_4$–Cl ist von W. BILTZ und E. MEINECKE[1]) bestimmt worden. Rechnet man die von diesen Forschern angegebenen Konzentrationen auf die Molekulargrössen $SiCl_4$ und Cl_2 um, so erhält man die in Tabelle 3 angegebenen Schmelztemperaturen. In Fig. 5 ist dieses Schmelzdiagramm dargestellt. Das Eutektikum

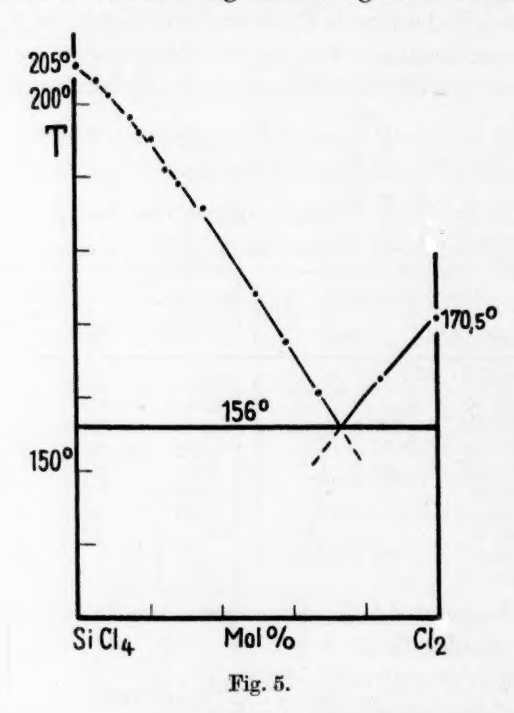


Fig. 5.

liegt bei $T_e = 156°$ abs. und 73·7 Molproz. Cl_2. Aus den zugehörigen Schmelztemperaturen und der Konzentration des Eutektikums erhalten wir:

$$\frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_b}{a \cdot \tau_e} = 0{\cdot}193.$$

Die Neigung der Erstarrungskurven im Eutektikum ergibt für $SiCl_4$:

$$\frac{d\,t_a}{d\,a} = 67{\cdot}15 \rightarrow \frac{d \ln t_a}{d \ln a} = 0{\cdot}113,$$

für Cl_2:

$$\frac{d\,t_b}{d\,b} = 60{\cdot}22 \rightarrow \frac{d \ln t_b}{d \ln b} = 0{\cdot}285,$$

---

1) W. BILTZ und E. MEINECKE, Z. anorg. Ch. 131, 14. 1923.

hieraus erhalten wir:

$$\frac{1}{2}\left[\frac{d \ln t_a}{d \ln a} + \frac{d \ln t_b}{d \ln b}\right] = 0{\cdot}199$$

in genügender Übereinstimmung mit obigem Wert.

Besonders schwer war es, ein brauchbares Beispiel aus zwei Metallen zu finden, da die meisten Metallpaare, die miteinander ein eutektisches System ergeben, im festen Zustand eine merkliche gegenseitige Löslichkeit zeigen. Hierdurch wird bekanntlich auch in verdünnten Lösungen die Gefrierpunktserniedrigung abweichend von der nach VAN 'T HOFFS Gleichung (10) aus der Schmelzwärme berechneten gefunden. Daher beobachten wir auch in Systemen mit merklicher Löslichkeit im festen Zustand eine Neigung der Erstarrungskurven im Eutektikum, die nicht mit Gleichung (9) übereinstimmt.

Tabelle 3.
System $SiCl_4$–Cl_2. (Nach W. BILTZ und E. MEINECKE.)

Molproz. Cl_2	Abs. Temperatur prim.	Abs. Temperatur eutekt.
0	205	—
5·4	203	155
8·72	201	155
14·8	198	155
17·8	196	155
20·6	195	155
25·05	192	155
28·2	189	156
35·1	185·5	—
49·7	174	156
57·9	167·5	156
67·0	160·5	156·5
84·5	162·5	156·5
100	170·5	—

Tabelle 4.
System *Cd–Zn*. (Nach G. HINDRICHS.)

Atomproz. *Zn*	Abs. Temp. prim.
0·0	595
8·3	573
16·05	561
23·3	551
30·0	551
36·4	560
42·4	573
53·4	581
63·25	593
72·1	609
80·0	625
87·2	641
94	669
100	691

Im System *Cd–Zn* ist diese dritte der oben genannten Voraussetzungen — die Nichtmischbarkeit im festen Zustand — scheinbar praktisch genügend erfüllt, da R. LORENZ und D. PLUMBRIDGE durch sorgfältige Messungen zeigen konnten, dass in diesem System auf beiden Seiten, wenn überhaupt, so höchstens eine nur sehr geringe Löslichkeit im festen Zustand vorhanden sein kann. Das Erstarrungsdiagramm *Cd–Zn* ist von verschiedenen Forschern untersucht worden, vor allem von HEYCOCK und NEVILLE[1]), G. HINDRICHS[2]), BRUNI,

[1]) HEYCOCK und NEVILLE, J. chem. Soc. London 71, 383. 1897. [2]) G. HINDRICHS, Z. anorg. Ch. 55, 417. 1907.

SANDONINI und QUERCIGH[1]) und zuletzt von R. LORENZ und D. PLUMBRIDGE[2]). Den Verlauf der beiden Erstarrungskurven finden sämtliche Forscher im grossen und ganzen übereinstimmend, nur in der Nähe des Eutektikums treten zum Teil recht erhebliche Unterschiede auf. G. HINDRICHS, dessen Messungen im TAMMANNschen Institut in Göttingen ausgeführt wurden, fand das Eutektikum bei 270° C und etwa 82·6 Gewichtsproz. = 73·3 Atomproz. *Cd* bzw. 26·7 Atomproz. *Zn*. Bei einer besonders sorgfältigen Auswertung der von HINDRICHS gemessenen Werte findet man den Schnittpunkt mit der eutektischen Horizontale bei etwas höherer *Zn*-Konzentration, als von ihm angegeben wurde. Aus der eutektischen Temperatur von 270° C = 543° abs. und den Schmelzpunkten der beiden reinen Komponenten berechnet sich die Konzentration des Eutektikums nach Gleichung (1) zu 28·9 Atomproz. *Zn*. Wegen dieser guten Übereinstimmung mit der beobachteten Konzentration sollen hier die von G. HINDRICHS gefundenen Erstarrungskurven des Systems *Cd*—*Zn* benutzt werden (Tabelle 4, Fig. 6).

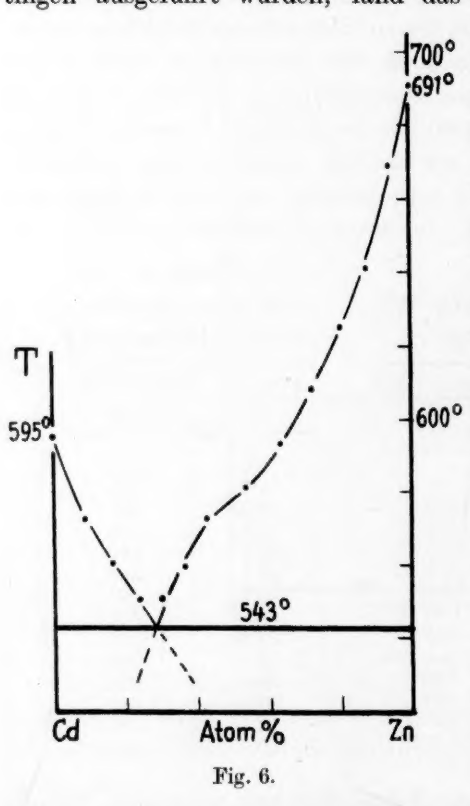


Fig. 6.

Verwenden wir die berechnete eutektische Konzentration von 28·9 Atomproz. *Zn*, so finden wir:

$$\frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_b}{a \cdot \tau_e} = 0{\cdot}1782.$$

Die Tangenten an die Erstarrungskurven im Eutektikum ergeben:

$$\frac{d\,t_a}{d\,a} \approx 300 \rightarrow \frac{d \ln t_a}{d \ln a} \approx 0{\cdot}1547,$$

[1]) BRUNI, SANDONINI und QUERCIGH, Z. anorg. Ch. 68, 75. 1910. [2]) R. LORENZ und D. PLUMBRIDGE, Z. anorg. Ch. 83, 232. 1913.

$$\frac{d\,t_b}{d\,b} \approx 152 \rightarrow \frac{d \ln t_b}{d \ln b} \approx 0{\cdot}2012.$$

Hieraus erhalten wir:

$$\frac{1}{2}\left[\frac{d \ln t_a}{d \ln a} + \frac{d \ln t_b}{d \ln b}\right] = 0{\cdot}1779$$

in guter Übereinstimmung mit obigem Wert von 0·1782.

Wie zu ersehen ist, entspricht die empirische Beziehung (9), bzw. die sich hieraus ergebende Gleichung (12) in den behandelten Beispielen, gut den beobachteten Tatsachen.

Dieses kann jedoch nur dann der Fall sein, wenn die zu Anfang gestellten Bedingungen genügend erfüllt sind. Erfolgt dagegen beim eutektischen Schmelzen irgendeine Reaktion, die zu einer Änderung der Teilchenzahl der Komponenten führt, so sind zwei Fälle zu unterscheiden.

I. Fall. Infolge der Reaktion ändert sich nicht nur die absolute Teilchenzahl der einzelnen Komponenten, sondern auch ihr Verhältnis bzw. der Molenbruch der beiden Komponenten in der Schmelze. Dann wird das Eutektikum bei einer Konzentration gefunden, die der allgemeinen eutektischen Gleichung (1) nicht mehr entspricht. Gute Beispiele für diesen Fall bilden zahlreiche Systeme aus Wasser und einem Salzhydrat, das beim Schmelzen einen Teil oder alles gebundene Wasser abspaltet. Mitunter kann man jedoch aus der Abweichung der gefundenen Zusammensetzung des Eutektikums von der aus der eutektischen Temperatur nach Gleichung (1) berechneten Konzentration Schlüsse auf die Art der Reaktion ziehen[1]. Hier soll von einer Diskussion dieses komplizierten Falles abgesehen werden.

II. Fall[2]. Die absolute Teilchenzahl ändert sich infolge der Reaktion zwar wohl, doch bleibt das Verhältnis der Teilchenzahl beider Komponenten — also auch der Molenbruch — erhalten. Die Lage des Eutektikums entspricht dann, trotzdem die Reaktion stattfindet, der allgemeinen eutektischen Gleichung (1), da in letztere ebenfalls nur das Glied $a:b$ eingeht. Als Beispiele hierfür können dienen Systeme aus zwei Elektrolyten, die gleich stark dissoziieren, oder aus Stoffen, die sich beide in gleichem Masse polymerisieren; ebenso kann

---

[1]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. **168**, 177. 1927. [2]) Herr E. Schiebold, dem ich die Anregung zur Behandlung dieses II. Falles verdanke, wird demnächst in einer speziellen Arbeit dieses Problem ausführlicher behandeln.

sich prinzipiell mitunter solch eine flüssige Verbindung A_nB_m bilden, dass das Verhältnis $a:b$ ebenfalls erhalten bleibt.

Zum II. Falle gehören höchstwahrscheinlich die meisten Systeme aus zwei Elektrolyten mit einem gleichen Ion, sofern sie, wie es meist beobachtet wurde, trotz der fraglos beim eutektischen Schmelzen auftretenden Komplikationen der allgemeinen Gleichung (1) folgen.

Wir wollen nunmehr betrachten, welchen Einfluss auf die Richtung der beiden Erstarrungskurven im Eutektikum derartige Reaktionen beim Schmelzen haben müssen.

Aus der VAN 'T HOFFschen Gleichung (10) erhalten wir für die Neigung der beiden Erstarrungskurven im Eutektikum:

$$\frac{d\,t_a}{d\,a} = \frac{R\,T_e^2}{L_a \cdot a} \quad \text{und} \quad \frac{d\,t_b}{d\,b} = \frac{R\,T_e^2}{L_b \cdot b}.$$

Wenn sich nunmehr beim Schmelzen eine Reaktion vollzieht, die die Teilchenzahl beider Molekülarten in gleichem Masse ändert, so bleibt der Molenbruch a bzw. b erhalten. Da sich aber infolge der Reaktion die Lösungswärme zu L_a' bzw. L_b' geändert hat, so muss jetzt die Neigung der Erstarrungskurven im Eutektikum, dessen Zusammensetzung also ungeändert geblieben ist, eine andere sein. Wir erhalten somit:

$$\left(\frac{d\,t_a}{d\,a}\right)' = \frac{R\,T_e^2}{L_a' \cdot a} \quad \text{und} \quad \left(\frac{d\,t_b}{d\,b}\right)' = \frac{R\,T_e^2}{L_b' \cdot b}. \tag{15}$$

Da die Richtung der Erstarrungskurven in diesem Falle sich in demselben Masse geändert hat, wie die ursprüngliche Lösungswärme L_a bzw. L_b, so können wir auch schreiben:

$$\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\,t_a}{d\,a} = \frac{R\,T_e^2}{\alpha \cdot L_a \cdot a} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\,t_b}{d\,b} = \frac{R\,T_e^2}{\beta \cdot L_b \cdot b}, \tag{15a}$$

wenn α und β Faktoren sind, die die Änderung der reinen Lösungswärme L_a bzw. L_b infolge der Reaktion bei den einzelnen Komponenten berücksichtigen.

Beachten wir, dass sich aus der VAN 'T HOFFschen Gleichung für das Eutektikum folgende Beziehung ergibt[1]):

$$\frac{a}{b} = \left(\frac{a}{L_a} \cdot \frac{d \ln a}{d \ln t_a}\right) : \left(\frac{b}{L_b} \cdot \frac{d \ln b}{d \ln t_b}\right) \tag{16}$$

[1]) Vgl. WI. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 850. Diese Beziehung wurde erstmals unabhängig voneinander von H. LE CHATELIER (C. r. **130**, 1606. 1900) sowie von DAHMS (Wied. Ann. **64**, 507. 1898) abgeleitet, wobei gezeigt wurde, dass sie unabhängig von der Konzentration des Eutektikums ist.

und kombinieren wir diese Beziehung mit Gleichung (1), so folgt:

$$\frac{a}{b} = \left(\frac{a}{L_a} \cdot \frac{d \ln a}{d \ln t_a}\right) : \left(\frac{b}{L_b} \cdot \frac{d \ln b}{d \ln t_b}\right) = \Delta T_b : \Delta T_a. \qquad (17)$$

Im Falle einer Reaktion, ohne dass sich der Molenbruch der Teilchen ändert, erhalten wir entsprechend der Gleichung (15a):

$$\frac{a}{b} = \left(\frac{a}{\alpha \cdot L_a} \cdot \frac{\alpha \cdot d \ln a}{d \ln t_a}\right) : \left(\frac{b}{\beta \cdot L_b} \cdot \frac{\beta \cdot d \ln b}{d \ln t_b}\right) = \Delta T_b : \Delta T_a \qquad (17\text{a})$$

und hieraus, da sich α und β herausheben, eine mit (17) identische Gleichung. In dieser Gleichung (17) macht sich mithin eine Reaktion, wenn der Molenbruch dabei unverändert bleibt, nicht bemerkbar am Verhältnis der relativen eutektischen Gefrierpunktserniedrigungen der beiden Komponenten.

Da sich aber bei solch einer Reaktion die Neigung der Erstarrungskurven wohl geändert hat, während die Konzentration des Eutektikums erhalten blieb, kann die Beziehung (9):

$$\frac{\Delta T_b}{a \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{1}{2}\left[\frac{d \ln t_a}{d \ln a} + \frac{d \ln t_b}{d \ln b}\right]$$

die nur für Systeme ohne derartige Komplikationen gültig ist, im Eutektikum nicht mehr zutreffen.

Für die Mehrzahl aller Systeme, bei denen die allgemeine eutektische Gleichung (1) noch gut erfüllt ist, wird die Beziehung (9) nicht mehr streng oder auch nur sehr mangelhaft gelten, da das Schmelzen in Gemischen anscheinend ausserordentlich häufig von solchen Reaktionen begleitet wird. Durch den günstigen Umstand, dass die Faktoren, die den Effekt der Reaktion auf die Lösungswärme der einzelnen Komponenten berücksichtigen, in Gleichung (17a) sich wieder selbst aufheben, bleibt dagegen die Gültigkeit der allgemeinen eutektischen Gleichung (1) auch in derartigen Systemen trotzdem noch mit genügender Genauigkeit erhalten.

Bei allen derartigen Systemen wird jedoch die Erstarrungskurve beim Übergang zu dem nach Gleichung (1) berechneten instabilen Teil eine Richtungsänderung erleiden. Der berechnete instabile Teil der Kurven wird dann nicht mehr übereinstimmen mit dem bei Unterkühlung der primär auskristallisierenden Komponente wirklich beobachteten instabilen Erstarrungskurve der anderen Komponente.

Als typisches Beispiel eines derartigen Systems mit einer Reaktion, von der die Teilchenzahlen beider Komponenten in gleichem

Tabelle 5. System KBr–$LiBr$. (Gefundene Werte nach G. KELLNER.)

Molproz. KBr	Abs. Temperatur		Molproz. KBr	Abs. Temperatur	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	825	—	45	675	604 t_b inst.
5	807	—	60	611	588 „
20	738	580 t_a inst.	75	911	—
30	682	—	95	988	—
37	637	614 „	100	1003	—
40	621	—			

Masse betroffen werden, mag das Schmelzdiagramm KBr–$LiBr$ dienen. Es ist von G. KELLNER[1]) bestimmt worden (vgl. Tabelle 5 und Fig. 7). Das Eutektikum wurde von ihm ermittelt bei $T_e = 621°$ abs. und 40 Molproz. KBr. Aus Gleichung (1) wird mit dieser eutektischen Temperatur und den Schmelztemperaturen von KBr und $LiBr$ die Zusammensetzung des Eutektikums nach (1) zu 39·3 Molproz. KBr berechnet. Praktisch besteht also vollkommene Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert. Aus den gemessenen Temperaturen und der berechneten Konzentration von 39·3 Molproz. KBr berechnen wir:

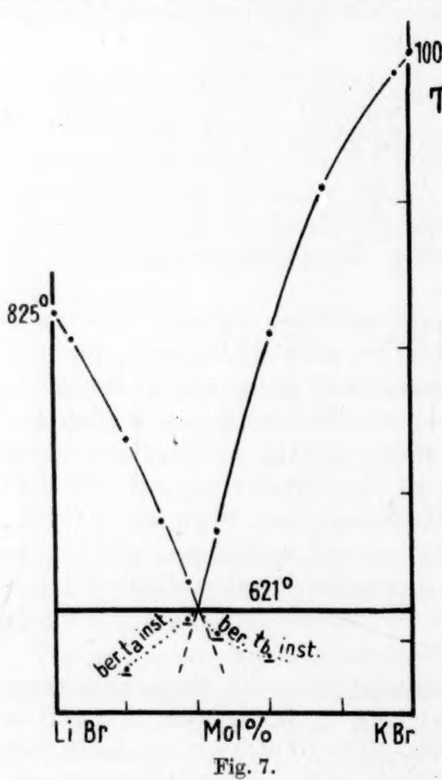


Fig. 7.

$$\frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_b}{a \cdot \tau_e} = 0{\cdot}4576.$$

Die Neigung der Erstarrungskurven von KBr (A) und $LiBr$ (B) im Eutektikum beträgt:

$$\frac{d\,t_a}{d\,a} = 1080 \quad \text{und} \quad \frac{d\,t_b}{d\,b} = 533.$$

Hieraus erhalten wir:

$$\frac{1}{2}\left[\frac{d \ln t_a}{d \ln a} + \frac{d \ln t_b}{d \ln b}\right] = 0{\cdot}605\,,$$

[1]) G. KELLNER, Z. anorg. Ch. **99**, 147. 1917.

also einen wesentlich höheren Wert, als oben gefunden wurde. Entsprechend verläuft in diesem System der berechnete instabile Teil der Erstarrungskurven auch nicht in der Richtung der Extrapolation der gemessenen Erstarrungskurven.

Nebenbei sei bemerkt, dass auch in solchen Systemen die Lage des eutektischen Punktes bei Kenntnis eines grösseren Teils der stabilen Erstarrungskurve der einen Komponente aus dem extrapolierten Schnittpunkt dieser Kurve mit der nach Gleichung (1) berechneten instabilen Kurve der zweiten Komponente angenähert ermittelt werden kann. Man braucht hierfür also nicht unbedingt auch den Verlauf des stabilen Teils der zweiten Erstarrungskurve zu kennen.

B. Die Bedeutung des Exponenten c bzw. k in den eutektischen Partialgleichungen.

Wie vom Verfasser seinerzeit gezeigt wurde[1]), lässt sich die allgemeine eutektische Gleichung (1) in zwei Partialgleichungen zerlegen:

$$\left(\frac{T_b - T_e}{T_a - T_e}\right)^k = \frac{T_b}{T_a}, \tag{18}$$

sowie

$$\frac{a}{b} = \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{\frac{1}{k}-1}. \tag{18a}$$

Der Exponent k erwies sich bei eutektischen Systemen innerhalb gewisser Stoffgruppen der Grössenordnung nach angenähert konstant. Er betrug im Mittel in Systemen aus

zwei einatomigen Komponenten . . . $k = 0{\cdot}24$
zwei binären Elektrolyten, die beide nicht zu Komplexbildung neigen . $k = 0{\cdot}185$
zwei ternären Elektrolyten . . . . . $k = 0{\cdot}16$
zwei Molekülverbindungen . . . . . . $k = 0{\cdot}1$

Die Grösse des Exponenten war gleich der relativen eutektischen Gefrierpunktserniedrigung ΔT_b bzw. ΔT_a, die in dem betreffenden System auftreten würde, wenn die Schmelztemperaturen der beiden Komponenten gleich wären. Diese relative eutektische Gefrierpunktserniedrigung bei gleichen Schmelzpunkten der reinen Komponenten wird um so geringer, je mehr die Natur der gleichartig angenommenen Komponenten von den einatomigen Metallen zu den kompliziert gebauten Molekülverbindungen übergeht. In demselben Sinne nimmt mithin auch die Grösse des Exponenten k ab.

[1]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. **167**, 97. 1927. **181**, 216. 1929.

Aus Zweckmässigkeitsgründen ist vom Verfasser später an Stelle von k die Grösse von $\frac{1}{k} - 1 = c$ betrachtet worden[1]).

Es soll nunmehr der Exponent k mit den Lösungswärmen L_a und L_b der Komponenten im Eutektikum in Zusammenhang gebracht werden. Wir wollen zu diesem Zweck zunächst ein System betrachten, in dem die beiden reinen Komponenten gleiche Schmelztemperaturen besitzen. Wir haben dann $T_a = T_b$ und Gleichung (1) zufolge auch $a = b = 0{\cdot}5$. Das Eutektikum liegt also bei 50 Molproz. Der Wert von k ist in solchen Systemen:

$$k = \Delta T_a = \Delta T_b.$$

Wir erhalten daher für Systeme mit Komponenten, die bei gleichen Temperaturen schmelzen, aus Gleichung (13):

$$\Delta T_a = k = \frac{R}{2} \cdot \frac{T_e}{T_a} \left(\frac{T_e}{L_a} + \frac{T_e}{L_b} \right). \tag{19}$$

Da in solchen Systemen

$$\frac{T_e}{T_a} = 1 - k$$

ist, so folgt endlich:

$$\frac{k}{1-k} = \frac{1}{c} = \frac{R}{2} \left(\frac{T_e}{L_a} + \frac{T_e}{L_b} \right). \tag{20}$$

Praktisch kann man $R:2$ gleich Eins setzen[2]), so dass Gleichung (20) dann ergeben würde:

$$\frac{1}{c} \approx \frac{T_e}{L_a} + \frac{T_e}{L_b}. \tag{21a}$$

Der reziproke Wert des Exponenten c ist mithin nahezu gleich derjenigen Summe der reziproken Entropieänderungen beim Lösen der beiden Komponenten in der eutektischen Schmelze, die auftreten würde, wenn beide Komponenten gleiche Schmelzpunkte hätten.

Für die graphische Auswertung des Exponenten k bzw. c sind folgende Beziehungen bequem, die nach Einsetzen der VAN 'T HOFFschen Gleichung erhalten werden, immer vorausgesetzt, dass im betreffenden System $T_a = T_b$ ist.

---

[1]) E. KORDES, Z. anorg. Ch. **181**, 216. 1929. [2]) Wenn L in Calorien pro Mol ausgedrückt wird, ist R bekanntlich gleich 1·985.

Aus der Beziehung (20) erhalten wir:

$$\frac{1}{c} = \frac{\frac{dt_a}{da} + \frac{dt_b}{db}}{4\,T_e}. \tag{22}$$

Aus (19) folgt eine der Gleichung (22) formal entsprechende Beziehung:

$$k = \frac{\frac{dt_a}{da} + \frac{dt_b}{db}}{4\,T_a}. \tag{23}$$

Die Differentialquotienten $\frac{dt_a}{da}$ bzw. $\frac{dt_b}{db}$ beziehen sich hier stets auf die Neigung der Erstarrungskurven im Eutektikum.

Es soll nunmehr an Hand einiger Systeme mit bei gleicher Temperatur schmelzenden Komponenten gezeigt werden, dass die hier dargestellte Beziehung zwischen dem Exponenten k bzw. c und den Lösungswärmen mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Die Zahl der hierfür in Betracht kommenden gemessenen eutektischen Systeme ist nur sehr gering, weshalb sich Verfasser mit nur zwei und noch dazu etwas mangelhaften Beispielen begnügen muss.

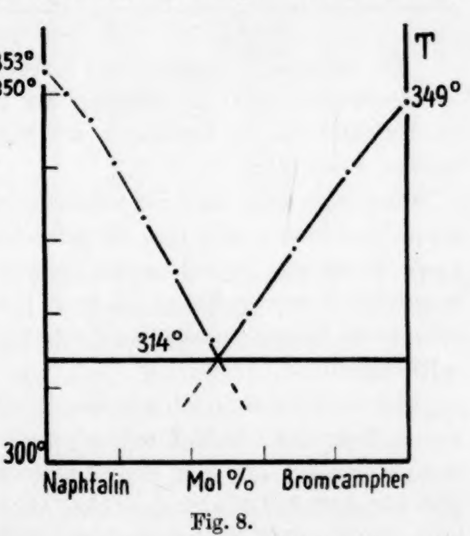


Fig. 8.

In dem von E. Rudolphi[1]) untersuchten System Naphthalin—Bromcampher sind die Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten nahezu gleich: 353° bzw. 349° abs. Das Eutektikum wurde von E. Rudolphi auf Grund der thermischen Analyse (Tabelle 6, Fig. 8) unter Mitberücksichtigung der eutektischen Haltezeiten zu $T_e = 314°$ abs. und etwa 48 Molproz. Bromcampher ermittelt. Die gefundene eutektische Temperatur ergibt mit Gleichung (1) 52·5 Molproz. Bromcampher. Es liegt also in diesem System eventuell eine gewisse innere Komplikation vor, die zu einer merklichen Verschiebung

[1]) E. Rudolphi, Z. physikal. Ch. 66, 722. 1909.

der Konzentration des Eutektikums führt. Von dieser geringfügigen Unstimmigkeit soll hier abgesehen werden. Berechnen wir an Hand der Gleichung (18) den Exponenten, so erhalten wir:

$$k_{\text{gef}} = 0{\cdot}1064.$$

Tabelle 6. System Naphthalin—Bromcampher.
(Nach E. Rudolphi.)

Molproz. Bromcampher	Abs. Temperatur prim.	Abs. Temperatur eutekt.	Molproz. Bromcampher	Abs. Temperatur prim.	Abs. Temperatur eutekt.
0	353	—	45·4	316·5	314
5·8	350	313	56·4	320	313·5
12·2	346·5	313·5	68·9	329	313·4
19·2	340·5	313·5	83·9	339·5	314
26·9	334	314	100	349	—
35·7	326	314			

Die relativen Gefrierpunktserniedrigungen betragen:

$$\Delta T_b = 0{\cdot}1002 \quad \text{und} \quad \Delta T_a = 0{\cdot}1104.$$

Als Mittelwert erhalten wir hieraus $\Delta T = 0{\cdot}1053$.

Verwenden wir die Neigung der gemessenen Erstarrungskurven im Eutektikum, so berechnen wir mit Gleichung (22) $c = 7{\cdot}48$ und hieraus $k = 0{\cdot}118$.

Beachten wir, dass die Schmelzpunkte der reinen Komponenten etwas verschieden sind und die gefundene Konzentration des Eutektikums in diesem System nicht vollkommen der nach Gleichung (1) berechneten entspricht, so ist die Übereinstimmung der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Werte für den Exponenten k (bzw. ΔT) befriedigend.

Als zweites Beispiel soll das System Jod—Schwefel dienen, das von A. Smits und C. M. Carson[1]) studiert worden ist. Sie fanden für monoklinen Schwefel die Schmelztemperatur 387·5° abs. (= 114·5° C) und für Jod 386·6° abs. (= 113·6° C). Das beobachtete Eutektikum liegt bei $T_e = 338{\cdot}3°$ abs. und 50·8 Molproz. S_8, wenn man dem Jod die Molekulargrösse J_2 zuerteilt (vgl. Fig. 9, S. 24, ausgezogene Kurven; Tabelle 7 enthält eine Anzahl der beobachteten Werte). Wie von verschiedenen Forschern, besonders von E. Beckmann[2]), nachgewiesen worden ist, hat reiner, nur kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt

[1]) A. Smits und C. M. Carson, Z. physikal. Ch. **61**, 200. 1907. [2]) E. Beckmann, R. Paul und O. Liesche, Z. anorg. Ch. **103**, 189. 1918.

erhitzter Schwefel, der nur aus sogenanntem S_λ besteht ($=S_8$), eine Schmelztemperatur von 118·5° C, während der gewöhnliche noch die Molekülart S_π bzw. S_μ gelöst enthält und daher entsprechend der Gleichgewichtstemperatur schon bei 114·5° C schmilzt. Die von A. Smits und C. M. Carson gemessene Erstarrungskurve des Schwefels im System J_2–S_8 liegt daher niedriger, als sie bei reinem S_λ auftreten würde. Bei einer eutektischen Temperatur von $T_e = 338·3°$ abs. und den Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten von 387·5° bzw. 386·6° abs. müsste das Eutektikum nach Gleichung (1) eigentlich bei 49·6 Molproz. S_8 liegen, statt, wie beobachtet, bei 50·8 Molproz.

Tabelle 7. System J_2–S_8.
(Gefundene Werte nach A. Smits und C. M. Carson.)

Molproz. S_8	Abs. Temperatur		Molproz. S_8	Abs. Temperatur	
	gef.	t_a ber. mit $T_a = 391·5°$		gef.	t_a ber. mit $T_a = 391·5°$
0·0	386·6	—	53·1	340·0	—
11·0	376·8	—	54·0	335[1]	347
19·9	369·2	—	54·9	342·3	—
27·1	362·8	—	56·78	344·0	—
33·1	357·3	—	61·25	348·1	—
42·5	347·2	337·5	70·0	315[1]	361
46·3	343·4	340·8	79·82	366·3	—
48·2	341·3	342·0	88·7	376·2	—
49·75	339·4	343·2	100·0	387·5	391·5
51·3	338·9	—			

Zur möglichst richtigen Ermittelung von k wurde für reinen Schwefel nach Beckmann die Schmelztemperatur zu 118·5° C = 391·5° abs. gesetzt. An Hand der beobachteten Erstarrungskurve von J_2 wurde nunmehr in der Nähe des Eutektikums nach Gleichung (8) die zugehörige Erstarrungskurve von Schwefel berechnet (in Tabelle 7 „t_a ber.", in Fig. 9 gestrichelte Kurve). Für die Konzentration von 54 und 70 Molproz. S_8 wurde t_b von Jod aus der extrapolierten Erstarrungskurve von Jod angenähert entnommen. Die punktierte Gerade stellt die Tangente an die Erstarrungskurve bei 100 Molproz. S_8 dar, wie sie aus der molekularen Schmelzwärme von Schwefel [$Q = 2432$ cal/Mol S_8[2]] und der Schmelztemperatur von 391·5° abs. mit der van 't Hoffschen Gleichung (10) berechnet wird. Im derartig korrigierten Schmelzdiagramm J_2–S_8 liegt das Eutekti-

[1]) Extrapoliert in das instabile Gebiet. [2]) Mittel aus drei Werten (Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. II).

kum bei $T_e = 341{\cdot}7°$ abs. und $47{\cdot}75$ Molproz. S_8. Die Neigung der Erstarrungskurven finden wir im Eutektikum nunmehr zu:

$$\frac{dt_a}{da} = 84{\cdot}2, \qquad \frac{dt_b}{db} = 104{\cdot}1.$$

Hieraus berechnet sich nach Gleichung (23), wenn man berücksichtigt, dass die Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten nicht vollkommen gleich sind, und daher den **Mittelwert** beider Schmelzpunkte $[{}^1/_2(391{\cdot}5 + 386{\cdot}6) = 389{\cdot}05]$ benutzt:

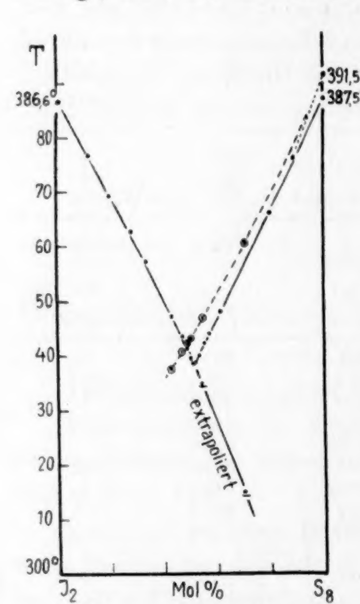


Fig. 9. ⊙ berechnet.

$$k = \frac{84{\cdot}2 + 104{\cdot}1}{4 \cdot 389{\cdot}05} = 0{\cdot}121.$$

Die relativen eutektischen Gefrierpunktserniedrigungen betragen:

$$\varDelta T_a = 0{\cdot}1271 \quad \text{und} \quad \varDelta T_b = 0{\cdot}1161$$

oder im Mittel $\varDelta T = 0{\cdot}1216$, in guter Übereinstimmung mit dem aus den Neigungen der Erstarrungskurven erhaltenen Wert für k.

Das **nichtkorrigierte** Schmelzdiagramm, wie es von A. SMITS und C. M. CARSON gefunden wurde, ergibt mit $T_{\text{Schwefel}} = 387{\cdot}5°$ und $T_e = 338{\cdot}3°$ abs.:

$$\frac{dt_a}{da} = 98, \qquad \frac{dt_b}{db} = 104.$$

Hieraus erhalten wir nach Gleichung (23) mit der von den Beobachtern gefundenen mittleren Schmelztemperatur der reinen Komponenten von $387{\cdot}05°$ abs.:

$$k = \frac{98 + 104{\cdot}1}{4 \cdot 387{\cdot}05} = 0{\cdot}1304,$$

während

$$\varDelta T_a = 0{\cdot}12695 \quad \text{und} \quad \varDelta T_b = 0{\cdot}1250$$

bzw. der Mittelwert hiervon $\varDelta T = 0{\cdot}126$ ist. Auch hier stimmen die beiden Werte $0{\cdot}1304$ und $0{\cdot}126$ noch einigermassen gut überein.

Betrachten wir nochmals die einfache Beziehung (20) zwischen dem Exponenten c und den Lösungswärmen L_a und L_b der beiden Komponenten im Eutektikum, die auftreten würden, wenn die Schmelzpunkte beider Komponenten gleich wären. Diese Beziehung macht

uns die Abhängigkeit des Gruppenexponenten k bzw. c von der Natur der reinen Stoffe verständlich. Der Exponent k und die relative eutektische Gefrierpunktserniedrigung der Komponenten verringert sich, wenn die Entropieänderung $\frac{L}{T_e}$ beim Lösen der Komponenten im Eutektikum zunimmt.

Wir wollen zunächst den Fall annehmen, dass die Gesetze der verdünnten Lösungen bis zum Eutektikum gelten und die beiden Erstarrungskurven daher bis zum Schnittpunkt derselben linear verlaufen; ausserdem sollen beide reinen Komponenten bei derselben Temperatur schmelzen und auch dieselbe Schmelzwärme Q haben. Dann liegt das Eutektikum bei 50 Molproz. und die eutektische Temperatur hängt nur von der Schmelzwärme Q ab. In diesem Falle ist zufolge der geradlinigen Erstarrungskurven $\frac{dt_a}{da}$ konstant bzw. unabhängig von der Konzentration. Für $a = 0{\cdot}5$ haben wir nach VAN 'T HOFF:

$$\varDelta T_a = k = \frac{1}{2} \cdot \frac{dt_a}{da} \cdot \frac{1}{T_a} = 0{\cdot}5 \cdot \frac{R T_a}{Q_a}.$$

Es gilt mithin in solchen Systemen die Beziehung:

$$\frac{R}{2} \cdot \frac{1}{k} = \frac{Q_a}{T_a} \tag{24}$$

bzw.

$$c + 1 = \frac{2}{R} \cdot \frac{Q_a}{T_a}. \tag{24a}$$

In derartigen Systemen ist mithin der Faktor $\frac{R}{2} \cdot \frac{1}{k}$ gleich der Entropieänderung der reinen Komponenten beim Schmelzen.

Diese Schlussfolgerung können wir gleich am oben besprochenen System S_8—J_2 wenigstens angenähert prüfen, da hier nahezu geradlinige Erstarrungskurven und nahezu gleiche Schmelzpunkte vorliegen. Der Unterschied zwischen den Entropieänderungen beider reinen Komponenten muss allerdings durch die Verwendung des Mittelwertes mehr oder weniger behoben werden. Für Jod ist die Schmelzwärme zu 2432 cal pro Mol J_2 und für Schwefel zu 2432 cal pro Mol S_8 gefunden worden[1]). Hieraus erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \left[\frac{Q}{T}\right]_{J_2} &= \frac{3625}{386{\cdot}6} = 9{\cdot}38 \\ \left[\frac{Q}{T}\right]_{S_8} &= \frac{2432}{391{\cdot}5} = 6{\cdot}22 \end{aligned}\right\} \text{Mittel} = 7{\cdot}8.$$

[1]) Mittelwert (LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. II).

Der Mittelwert der Entropieänderungen beim Schmelzen ist demnach für beide Stoffe 7·8.

Aus dem nichtkorrigierten Schmelzdiagramm wurde oben für die relative eutektische Gefrierpunktserniedrigung bzw. für den Exponenten k im Mittel gefunden 0·126. Daraus erhalten wir nach Gleichung (24):

$$\left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{mittl}} = \frac{R}{2} \cdot \frac{1}{k} = 7{\cdot}88.$$

Das korrigierte Diagramm ergibt hierbei:

$$\left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{mittl}} = \frac{R}{2} \cdot \frac{1}{k} = 8{\cdot}16.$$

Der gefundene mittlere Wert von 7·8 für $\frac{Q}{T}$ steht in guter Übereinstimmung mit den aus dem Eutektikum berechneten beiden Werten.

Im allgemeinen haben jedoch die Erstarrungskurven eine kompliziertere Gestalt, die von der Geradlinigkeit erheblich abweicht. Auch die Schmelzpunkte der Komponenten sind meist verschieden. Die oben gefundenen Beziehungen geben uns jedoch auch für diesen allgemeineren Fall den Zusammenhang zwischen dem Exponenten k bzw. c und den Lösungswärmen L_a und L_b der beiden Komponenten im Eutektikum. Aus der allgemeinen eutektischen Gleichung (1) und den Partialgleichungen (18) bzw. (18a) erhalten wir nach einigen Umformungen die Gleichung:

$$\frac{\Delta T_a}{b \cdot \tau_e} = \frac{\Delta T_b}{a \cdot \tau_e} = \frac{\left(\frac{T_b}{T_a} - 1\right)}{\left(\frac{T_b}{T_a} + 1\right)} \cdot \frac{\left(\frac{T_b}{T_a}\right)^c + 1}{\left(\frac{T_b}{T_a}\right)^c - 1}. \tag{25}$$

Hieraus erhalten wir nach Einsetzen von (12):

$$\left(\frac{T_b}{T_a}\right)^c = \frac{\frac{R T_e}{2}\left(\frac{1}{L_a} + \frac{1}{L_b}\right) - \frac{1 - T_b/T_a}{1 + T_b/T_a}}{\frac{R T_e}{2}\left(\frac{1}{L_a} + \frac{1}{L_b}\right) + \frac{1 - T_b/T_a}{1 + T_b/T_a}}. \tag{26}$$

Zur Abkürzung sollen folgende Bezeichnungen eingeführt werden:

$$\frac{1 - \frac{T_b}{T_a}}{1 + \frac{T_b}{T_a}} = m \quad \text{und} \quad \frac{R}{2}\left(\frac{1}{L_a} + \frac{1}{L_b}\right) = l.$$

In der Gleichung (26), die den Zusammenhang zwischen c, T_a, T_b, T_e und den Lösungswärmen L_a und L_b wiedergibt, lässt sich T_e mittels der Partialgleichung (18) eliminieren. Wir erhalten hierbei eine quadratische Gleichung, die zur folgenden reellen Lösung führt:

$$\left(\frac{T_b}{T_a}\right)^c = \frac{-\left[m\left(\frac{1}{T_a}-\frac{1}{T_b}\right)-2l\right]-\sqrt{\left[m\left(\frac{1}{T_a}-\frac{1}{T_b}\right)-2l\right]^2-4\left(l+m\cdot\frac{1}{T_a}\right)\left(l-m\cdot\frac{1}{T_b}\right)}}{2\left(l+m\cdot\frac{1}{T_a}\right)}. \quad (27)$$

In dieser, auf den ersten Blick kompliziert erscheinenden Gleichung (27) ist jedoch neben c und den Schmelztemperaturen T_a und T_b der beiden reinen Komponenten nur noch das Glied

$$l = \frac{R}{2}\left(\frac{1}{L_a}+\frac{1}{L_b}\right)$$

enthalten, das die eutektischen Lösungswärmen berücksichtigt. Gleichung (27) liefert uns mithin die allgemeine Beziehung zwischen dem Exponenten c (bzw. k), den differentialen Lösungswärmen im Eutektikum und den Schmelztemperaturen der reinen Komponenten.

Da uns die Lösungswärmen der beiden Komponenten im Eutektikum im voraus nicht bekannt sein können, so hat Gleichung (26) bzw. (27) in erster Linie nur theoretisches Interesse. Dass sie trotzdem vielfach auch von praktischem Nutzen sein kann, soll im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

C. Berechnung von c bzw. k und der Lage des eutektischen Punktes mittels der Schmelzwärmen der beiden reinen Komponenten.

Zur Berechnung von c bzw. k soll nunmehr angenommen werden, dass die Lösungswärmen L im Eutektikum annähernd mit den Schmelzwärmen Q der reinen Komponenten übereinstimmen. Wir setzen daher für die Berechnung:

$$\frac{1}{L_a}+\frac{1}{L_b}=\frac{1}{Q_a}+\frac{1}{Q_b}.$$

Diese Beziehung wird natürlich nur ganz ausnahmsweise streng erfüllt sein und soll uns nur in Ermangelung der Kenntnis der eutektischen Lösungswärmen zu einer Näherungsformel führen. Wir folgen hier also dem Beispiel von Iw. Schröder und J. van Laar, die auf diese Weise zu ihrer obenerwähnten bekannten Gleichung für die Erstarrungskurven in Lösungen gelangten. Unter dieser Voraussetzung ist vom Verfasser für eine Reihe von binären Systemen

Tabelle 8[1]).

Nr.	A	T_a	B	T_b	cal/Mol		$\frac{Q_a}{T_a}$	$\frac{Q_b}{T_b}$
					Q_a	Q_b		
1	α-Naphthylamin	321	o-Nitrophenol	316	3425[2])	4010	10·7	12·7
2	Naphthalin	353	Bromcampher	349	4524[2])	9610	12·8	27·5
3	„	353	Nitrobenzol	276	4524[2])	2770	12·8	10·0
4	Urethan	321	$AsBr_3$	304	3630	2810	11·3	9·2
5	Benzophenon	320·1	p-Toluidin	314	4600	4170	14·4	13·7
6	Zimtsäure	406	α-Naphthylamin	322	5410	3425	13·3	10·6
7	$SbBr_3$	367	Triphenylmethan	365	3510	4340	9·6	11·9
8	$PbCl_2$	769	PbJ_2	632	5480[2])	5300	7·1	8·4
9	$CdCl_2$	841	$PbCl_2$	768	—	5480	—	7·1
10	NaF	1258	$NaCl$	1073	7820	7220	6·2	6·7
11	$AgCl$	727	$AgNO_3$	480	3725[2])	2785	5·1	5·8
12	Na_2SO_4	1154	$NaCl$	1070	8670	7220	7·5	6·7
13	$PbBr_2$	643	PbJ_2	631	4090[2])	5300	6·4	8·4
14	KF	1132	KCl	1045	6270	6410	5·5	6·1
15	KF	1124	KBr	1021	6270	—	5·6	—
16	$PbCl_2$	771	$AgCl$	728	5480[2])	3725[2])	7·1	5·1
17	$NaCl$	1092	$RbCl$	999	7220	4594	6·7	4·6
18	$BaCl_2$	1233	$CaCl_2$	1045	5800	6060	4·7	5·8
19	$SrCl_2$	1143	$NaCl$	1071	4060	7220	3·5	6·7
20	Al	930	Sn	505	2230[2])	1660[2])	2·4	3·3
21	Zn	691	Cd	595	1770[2])	1220	2·6	2·0
22	Sb	903	Pb	600	4670	1190[2])	5·2	2·0

aus den bekannten Schmelzwärmen der beiden reinen Stoffe nach Gleichung (27) der Exponent k berechnet worden. Die so erhaltenen Werte von k sind in Tabelle 8 unter „k ber. n. Gl. (27)“ den nach Gleichung (18) gefundenen Werten von k (k gef.) gegenübergestellt. Man erkennt, dass die mittels der Schmelzwärmen der reinen Komponenten berechneten Werte von k in den benutzten Systemen (abgesehen von Nr. 20 und 21) der Grössenordnung nach mit den gefundenen Werten von k meist durchaus übereinstimmen. Mit dem so berechneten Exponenten von k sind nach Gleichung (18) bzw. (18a) die Schmelztemperatur und die Konzentration des Eutektikums berechnet worden. Tabelle 8 enthält unter „Molproz. A“ neben der auf diese Weise ermittelten Konzentration des Eutektikums

[1]) Die Werte für T_a, T_b, T_e, Q_a, Q_b und „Molproz. A gef.“ sind den Physikal.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl., bzw. den dort zitierten Originalarbeiten entnommen. [2]) Mittelwert.

Tabelle 8.

C_{gef}	K			Molproz. A			T_e	
	gef.	ber. n. Gl. (27)	ber. n. Gl. (29)	gef.	ber. n. Gl. (1)	ber. n. Gl. (27)	gef.	ber.
8·89	0·1011	0·1298	0·1060	47	44	47·5	287	277
8·34	0·1061	0·0927	0·0722	49	47·6	47·2	313·5	318
8·14	0·1094	0·1036	0·1085	~14	~10	7·6	267	268
7·88	0·1127	0·1490	0·1189	41	39·1	42	277	266
7·34	0·1200	0·1124	0·0910	49	47	46·3	279	281
7·12	0·1232	0·0997	0·1040	17	16	10	307	312
~6·69	~0·130	0·1302	0·1110	~42	~49	49·1	321	318·4
5·37	0·1569	0·1635	0·1512	21	25	26·8	579	573
4·80	0·1722	—	0·1618	35	39	—	662	—
4·71	0·1752	0·1930	0·1753	35	32	34	948	930
4·59	0·1788	0·1828	0·2016	15	12	13·5	453	452
4·33	0·1877	0·1862	0·1620	46	42	41·7	896	904
4·32	0·1882	0·1996	0·1593	49	48	47·9	527	518
4·20	0·1902	0·2147	0·1958	46	42	42·5	878	858
3·97	0·2010	—	0·1978	40	40	—	854	—
3·62	0·2162	0·1911	0·1871	41	44	44	587	607
3·52	0·2213	0·2197	0·2052	45	42	42	814	813
3·46	0·2240	0·2227	0·2088	35	36	35·9	873	874
3·18	0·2392	0·2510	0·2240	50	45	45	838	839
7·13	0·123	0·322	0·3251	2	1	—	502	—
5·96	0·144	0·427	0·3747	~26·7	28·9	—	543	—
2·85	0·260	0·347	0·3060	20·2	24	—	521	—

[„ber. n. Gl. (27)"] noch die experimentell gefundene und die nach Gleichung (1) berechnete Konzentration [„ber. n. Gl. (1)"].

Die über Gleichung (27) berechnete eutektische Temperatur („T_e ber.") ist in der letzten Spalte der Tabelle 8 der experimentell gefundenen eutektischen Temperatur gegenübergestellt. Man kann erkennen, dass in den hier aufgezählten Systemen die eutektische Temperatur sich im allgemeinen mit einem überraschend kleinen prozentualen Fehler mittels der Schmelzwärmen der reinen Komponenten nach Gleichung (27) berechnen lässt. Auf die sich deutlich abweichend verhaltenden metallischen Systeme Nr. 20 und 21 soll weiter unten näher eingegangen werden.

Die nach Gleichung (27) berechnete Konzentration des Eutektikums zeigt durchschnittlich etwas grössere Abweichungen von dem experimentell gefundenen Wert, stimmt dagegen häufig gut mit der

nach Gleichung (1) aus der gefundenen eutektischen Temperatur berechneten Konzentration überein. Hier wird in vielen Fällen die experimentell nur auf einige Molprozente genau bestimmte eutektische Konzentration den Unterschied zwischen der gefundenen und der berechneten Konzentration verursachen. Ausserdem sind bei zahlreichen Stoffen die experimentell bestimmten Schmelzwärmen mit recht erheblichen Fehlern behaftet, und schliesslich darf vor allem nicht vergessen werden, dass die Anwendung der Schmelzwärmen der reinen Stoffe schon an sich in den meisten Systemen nur zu einer angenäherten Berechnung der Lage des eutektischen Punktes genügen kann. Zugleich ist zu beachten, dass bei kleineren Werten von k und wenn der Unterschied zwischen den beiden Schmelzpunkten der reinen Komponenten gering ist, eine geringe Ungenauigkeit bei der Berechnung des Exponenten k bzw. c schon zu einer recht merklichen Abweichung von der tatsächlich gefundenen eutektischen Konzentration führt[1]).

Wir haben noch eine zweite Möglichkeit, unter denselben Voraussetzungen wie oben mittels der Schmelzwärmen der reinen Komponenten den Exponenten c bzw. k und damit die Lage des eutektischen Punktes im binären System zu berechnen. Diese Möglichkeit gibt uns die schon oben benutzte Gleichung von Iw. Schröder und J. van Laar:

$$\ln a = \frac{Q_a}{R}\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{t_a}\right). \tag{28}$$

Da der Exponent k die relative eutektische Gefrierpunktserniedrigung ΔT_a bei $T_a = T_b$ darstellt, entspricht er dem Wert von ΔT_a bei der Konzentration $a = 0{\cdot}5$. Wir können daher k bzw. c nach Gleichung (28) für jede Komponente einzeln berechnen. Zu diesem Zweck erhält Gleichung (28) durch Umformung folgende Gestalt:

$$\left[\frac{1}{\Delta T_a} - 1\right]_{a=0{\cdot}5} = \frac{1}{k} - 1 = c = -\frac{1}{\ln 0{\cdot}5} \cdot \frac{Q_a}{R\,T_a}.$$

Setzen wir in diese Gleichung den Zahlenwert $\ln 0{\cdot}5 \cdot R = -1{\cdot}374$ ein, so erhalten wir:

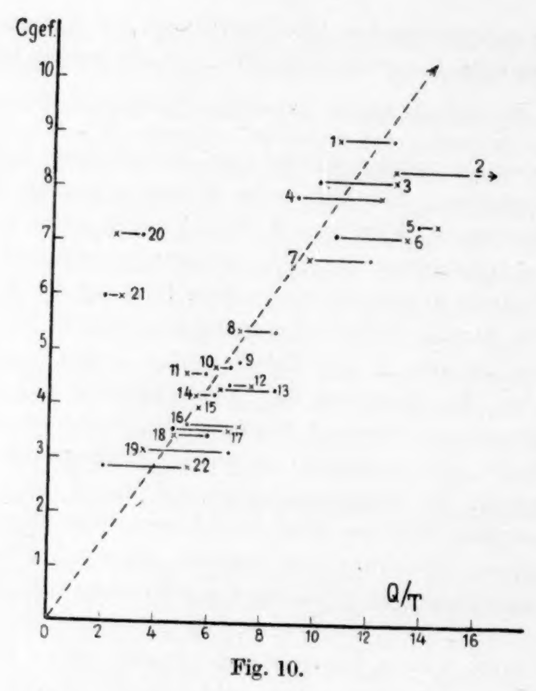
$$\frac{1}{k} - 1 = c = + \frac{1}{1{\cdot}374} \cdot \frac{Q_a}{T_a}. \tag{29}$$

---

[1]) Prinzipiell könnte man z. B. an der Gleichung (27) bei Verwendung der Schmelzwärmen der reinen Stoffe dadurch noch eine Korrektur anbringen, dass man die Änderung von Q mit der Temperatur berücksichtigt. Hierdurch würde jedoch die praktische Handhabung der Gleichung (27) wesentlich komplizierter werden.

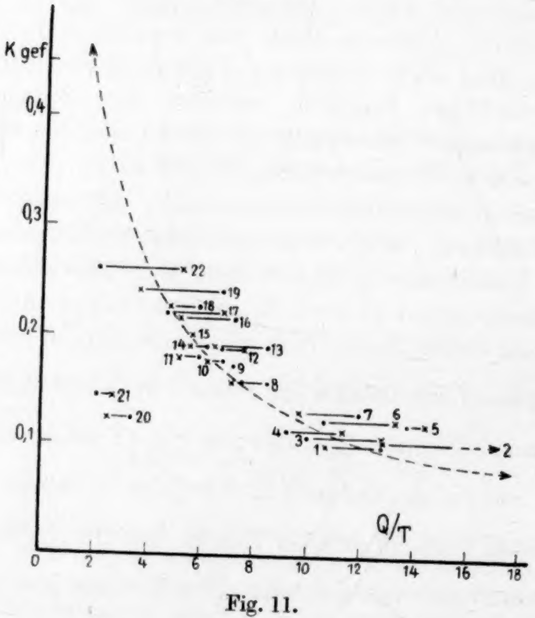
Mit einer entsprechenden Gleichung kann der Exponent k auch für die Komponente B berechnet werden. Da die beiden reinen Komponenten im allgemeinen nicht die gleiche Entropieänderung $\frac{Q}{T}$ beim Schmelzen haben, so werden hierbei zwei verschiedene Zahlengrössen für k bzw. c erhalten. Der Mittelwert derselben kommt jedoch vielfach dem gefundenen Wert von k bzw. c recht nahe, sofern obige Voraussetzung hinsichtlich der Schmelzwärmen genügend erfüllt ist. Für die in Tabelle 8 zusammengestellten Systeme ist k auch nach Gleichung (29) für die beiden Komponenten einzeln berechnet und der Mittelwert hiervon in der Tabelle unter „k ber. n. Gl. 29“ angegeben worden. Ein Vergleich der nach Gleichung (27) und (29) berechneten mit den gefundenen k-Werten zeigt, dass beide Gleichungen im Durchschnitt mit annähernd derselben Fehlergrenze den Exponenten k ergeben. Es ist kaum möglich, auf Grund des zur Zeit vorliegenden Materials der einen oder der anderen Berechnungsweise den Vorzug zu geben. Gleichung (29) hat den grossen Vorteil, dass ihre Anwendung weit bequemer ist als die von Gleichung (27). Dafür ergibt sie aber auch nur einen Mittelwert; bei grösserem Unterschied der Entropieänderungen beim Schmelzen der beiden reinen Komponenten kann daher Gleichung (29) zu einer recht merklichen Abweichung vom Experiment führen. Letzteres dürfte wohl vermutlich im System Nr. 2 der Fall sein. Hier ergibt Gleichung (27) gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis, während die Berechnung nach Schröder-van Laar [Gleichung (29)] zu einem deutlich abweichenden Exponenten k führt (vgl. auch Fig. 10 und 11).

Aus der anschaulichen Gleichung (29) ergibt sich die wichtige Tatsache, dass der eutektische Exponent c sich in erster Näherung proportional der Entropieänderung beim Schmelzen der reinen Komponenten ändert. Zur Veranschaulichung dieser Feststellung mögen die Fig. 10 und 11 dienen. In Fig. 10 sind auf der Abszisse die Werte von $\frac{Q}{T}$ und auf der Ordinate die gefundenen c-Werte aufgetragen; in Fig. 11 entsprechend auf der Abszisse $\frac{Q}{T}$ und auf der Ordinate k. Für jedes in Tabelle 8 enthaltene System sind zu dem gefundenen Exponenten die $\frac{Q}{T}$-Werte beider Komponenten einzeln eingetragen ($\frac{Q_a}{T_a}$ mit einem Kreuz und $\frac{Q_b}{T_b}$ mit



Cgef.
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
Q/T
0
2
4
6
8
10
12
14
16
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

Fig. 10.



K gef
0,4
0,3
0,2
0,1
Q/T
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

Fig. 11.

einem Punkt) und durch eine Gerade verbunden. Die beigefügten Nummern beziehen sich auf das betreffende System in Tabelle 8. Die nach Gleichung (29) berechneten Werte sind als gestrichelte Kurve dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die experimentell gefundenen Werte der eutektischen Exponenten bei den meisten der hier zusammengestellten Systeme in der Nähe der Kurve liegen. Der Einfluss eines grossen Unterschieds der $\frac{Q}{T}$-Werte der beiden reinen Komponenten kommt in den Fig. 10 und 11 deutlich in Erscheinung, ganz besonders bei dem schon oben hervorgehobenen System Naphthalin—Bromcampher (Nr. 2).

Eine deutliche Abweichung zeigen jedoch die Systeme aus zwei Metallen. Die meisten einatomigen Metalle haben eine Entropieänderung beim Schmelzen, die etwa zwischen 2 und 3 liegt[1]). Man müsste daher für solche eutektische Systeme folgende Werte für die eutektischen Exponenten erwarten: für c etwa 1 bis 3 und für k etwa 0·3 bis 0·4. Die experimentell untersuchten eutektischen Schmelzdiagramme von zwei Metallen ergeben meist ein k in der Nähe von etwa 0·24 oder sogar noch deutlich darunter. Wir beobachten also bei Metallen in der Regel eine zu hohe eutektische Temperatur. Wie vom Verfasser früher festgestellt werden konnte[2]), wird die eutektische Temperatur durch Grenzmischkristalle sowie durch Entmischungsneigung im flüssigen Zustand meist erhöht. Durch diese beiden Ursachen, die — wenn auch nicht stets deutlich ausgeprägt — bei metallischen Systemen sehr verbreitet sind, dürfte wohl in erster Linie die Abweichung so zahlreicher metallischer Systeme von Gleichung (29) zu erklären sein. Verhalten sich doch Systeme aus Salzen wie $RbCl$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, die ebenfalls niedrige Entropieänderungen beim Schmelzen haben, in dieser Hinsicht durchaus normal. Auch das System Sb–Pb (Nr. 22), das vermutlich keine der soeben erwähnten Ursachen zur Abweichung enthält, passt sich recht gut an die berechnete Kurve an, während dagegen die beiden Systeme Cd–Zn und Al–Sn ganz herausfallende Werte der Exponenten ergeben, obgleich auch bei ihnen Gleichung (1) genügend erfüllt ist.

Im System Zimtsäure—Naphthylamin (Nr. 6) dürfte die Affinität zwischen Säure und Amin die Ursache der etwas zu tief ge-

[1]) Vgl. E. Kordes, Z. anorg. Ch. **160**, 67. 1927. [2]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. **173**, 1. 1928.

fundenen eutektischen Temperatur sein [im Vergleich zu der nach Gleichung (27) berechneten T_e].

Aus diesen Betrachtungen folgt eindeutig, dass die Schmelztemperatur und die Konzentration des Eutektikums in erster Linie durch die Schmelzpunkte und die Schmelzwärmen der beiden reinen Komponenten bestimmt werden. In zweiter Linie erst wird die Lage des eutektischen Punktes von den zwischen beiden flüssigen Stoffen wirkenden anziehenden und abstossenden Kräften und ferner durch Mischbarkeit im festen Zustand — also durch die Isomorphiebeziehungen — beeinflusst.

In einer II. Mitteilung sollen in ähnlicher Weise die Schmelzgleichgewichte bei kontinuierlichen Mischkristallreihen und die Dampfdrucke von Flüssigkeitsgemischen behandelt werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Beziehung zwischen der VAN 'T HOFFschen Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung und der früher vom Verfasser empirisch gefundenen allgemeinen eutektischen Gleichung gefunden. Hieraus wird die Abhängigkeit des eutektischen Exponenten von den Schmelztemperaturen der reinen Komponenten und ihren differentialen Lösungswärmen im Eutektikum abgeleitet.

Es wird gezeigt, dass sich die Lage des eutektischen Punktes in zahlreichen binären Systemen mittels der Schmelztemperaturen und der Schmelzwärmen der beiden reinen Komponenten in genügender Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Eutektikum berechnen lässt.

Leipzig, Mineralogisches Institut der Universität.

5. Oktober 1931.

Über hochpolymere Verbindungen.

57. Mitteilung[1]).

Viscositätsmessungen an Lösungen von Fadenmolekülen.

Von

H. Staudinger und Eiji Ochiai.

(Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium Freiburg i. Br.)

(Eingegangen am 10. 10. 31.)

Für die Konstitutionsaufklärung der hochmolekularen Naturstoffe war die Untersuchung ihrer kolloiden Lösungen von grosser Bedeutung[2]). Es wurde festgestellt, dass die primären Kolloidteilchen, also die Teilchen in verdünnter Lösung von Kautschuk und Cellulose Makromoleküle und keine Micellen sind. Diese Makromoleküle sind lange, fadenförmige Gebilde; sie haben in Lösung also dieselbe Gestalt wie im Kristall. Es ergab sich folgende einfache Beziehung zwischen dem Molekulargewicht der Fadenmoleküle und der spezifischen Viscosität ihrer Lösungen bei gleicher Konzentration, also den Werten $\frac{\eta_{sp}}{c}$, wobei c die Konzentration einer grundmolaren Lösung ist:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M. \qquad (1)$$

Dadurch konnte an Hand von Viscositätsmessungen das bisher unbekannte Molekulargewicht von Kautschuk und Cellulose ermittelt werden.

An Lösungen von normalen Paraffinen, Fettsäuren, deren Estern und normalen aliphatischen Ketonen, die ebenfalls Fadenmoleküle enthalten, wurden in der Folge die gleichen Gesetzmässigkeiten beobachtet, wie an Lösungen hochmolekularer Stoffe.

I. Paraffine.

a) Viscositätsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen.

Durch Viscositätsmessungen an Tetrachlorkohlenstofflösungen normaler Paraffinkohlenwasserstoffe wurde von R. Nodzu[3]) zum erstenmal an Stoffen von genau bekannter Konstitution nachgewiesen, dass in gleichkonzentrierter Lösung die spezifische Viscosität proportional mit dem Molekulargewicht ansteigt. Dieser Zusammenhang besteht sowohl bei reinen Paraffinen wie auch bei Gemischen von homologen Paraffinen. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gesetzmässigkeit ist dabei, dass die spezifische Viscosität proportional

[1]) 56. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2721. 1931. [2]) Vgl. H. Staudinger, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 391. 1931. [3]) H. Staudinger und R. Nodzu, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 721. 1930.

mit der Konzentration im Gebiet verdünnter Lösungen zunimmt, wie dies bei Polystyrol-[1]) und Balatalösungen[2]), ebenso bei Celluloselösungen[3]) der Fall ist. Um die Gültigkeit dieser Gesetzmässigkeit bei Paraffinkohlenwasserstoffen bekannter Konstitution weiterhin zu prüfen, führten wir Viscositätsmessungen von Lösungen des Pentatriacontans[4]) in Tetrachlorkohlenstoff und Tetralin in verschiedener Konzentration aus. Nach den Versuchen, die in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben sind, ändern sich die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte nicht. Damit ist die Gültigkeit dieses Zusammenhangs auch im einfachsten Falle erwiesen. Infolge der geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in fast allen Lösungsmitteln konnten allerdings nur ganz verdünnte Lösungen untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass in konzentrierteren Lösungen die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte nicht mehr konstant sind, und dass dann die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität durch die Gleichung $\log \eta_r = K_c$ wiedergegeben wird[5]).

Die Viscositätsmessungen wurden in einem kleinen Ostwaldschen Viscosimeter ausgeführt, dessen Kugel 0·5 cm³ Inhalt hatte. Es hing in Wasser in einem grossen Becherglas, das als Thermostat diente. Die angegebenen Ausflusszeiten sind das Mittel aus mindestens fünf Messungen, die unter sich mindestens auf 0·5 Sekunde übereinstimmen. Aus den angegebenen Zahlen sieht man, dass Ablesungsfehler von 0·1 Sekunde sich in der dritten Dezimale der $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte bemerkbar machen. Die Schwankungen in den $\frac{\eta_{sp}}{c}$- und in den K_m-Werten hängen damit zusammen.

b) Viscositätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen.

Für die Konstitutionsaufklärung der Kolloidteilchen hochmolekularer Produkte sind Viscositätsmessungen an ihren Lösungen bei verschiedenen Temperaturen von besonderer Bedeutung. Denn Kol-

---

[1]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222. 1930.
[2]) H. Staudinger und E. O. Leupold, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 730. 1930.
[3]) H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3132. 1930.
[4]) Das Präparat verdanken wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. Grün, Grenzach. [5]) Arrhenius, Z. physikal. Ch. **1**, 285. 1887. Bioch. J. **11**, 112. 1917. Chem. Ztrblt. **1917**, II, 790. Vgl. ferner Berl und Büttler, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen **5**, 82. 1910.

Tabelle 1.

Pentatriacontan (Molgewicht = 492) in CCl_4.

Konz. in Proz.	Grund-mol.	Ausflusszeit (sec)				η_{sp}				$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4 %)				$K_m \cdot 10^4$			
		25°	35°	45°	55°	25°	35°	45°	55°	25°	35°	45°	55°	25°	35°	45°	55°
1·4	1	34·8	30·7	27·3	24·7	0·055	0·059	0·050	0·051	0·055	0·059	0·050	0·051	1·12	1·20	1·02	1·02
2·1	1·5	35·7	31·5	28·2	25·5	0·082	0·086	0·085	0·085	0·055	0·057	0·057	0·057	1·12	1·16	1·16	1·16
2·8	2·0	36·9	32·6	29·1	26·1	0·118	0·125	0·119	0·110	0·059	0·062	0·060	0·055	1·20	1·26	1·22	1·12
CCl_4 allein		33·0	29·0	26·0	23·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2.

Pentatriacontan (Molgewicht = 492) in Tetralin.

Konz. in Proz.	Grund-mol.	Ausflusszeit (sec)			η_{sp}			$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4 %)			$K_m \cdot 10^4$		
		35°	45°	55°	35°	45°	55°	35°	45°	55°	35°	45°	55°
1·4	1	106·1	90·2	78·1	0·043	0·044	0·047	0·043	0·044	0·047	0·87	0·89	0·96
2·1	1·5	107·6	91·6	79·0	0·058	0·060	0·060	0·039	0·040	0·040	0·79	0·81	0·81
2·8	2·0	—	93·7	80·5	—	0·085	0·080	—	0·043	0·040	—	0·87	0·81
Tetralin allein		101·7	86·4	74·6	—	—	—	—	—	—	—	—	—

loidteilchen micellaren Baues werden bei Temperaturschwankungen in ihrer Grösse verändert; sie werden durch Temperaturerhöhung abgebaut. Ein solcher Abbau macht sich in erheblichen Änderungen der spezifischen Viscosität bemerkbar[1]). Im Gegensatz dazu sind grosse Moleküle in Lösung infolge ihres Baues als Hauptvalenzketten sehr viel beständiger. Man kann solche Lösungen grösseren Temperaturschwankungen aussetzen, ohne dass die spezifische Viscosität sich wesentlich ändert. So bleibt die spezifische Viscosität von Balata- und Kautschuklösungen, ebenso von Polystyrollösungen bei verschiedenen Temperaturen konstant.

Auch Pentatriacontanlösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Tetralin haben bei verschiedenen Temperaturen annähernd die gleiche spezifische Viscosität[2]) (vgl. Tabelle 1 und 2). Hier bestätigen sich also am einfachsten Beispiel eines Fadenmoleküls die Erfahrungen, die man bei der Untersuchung an Kolloidteilchen hochmolekularer Stoffe, nämlich deren Fadenmolekülen macht.

c) Viscositätsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte von gleichkonzentrierten Pentatriacontanlösungen variieren mit der Art des Lösungsmittels. In Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sind die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte grösser als in Tetralin- und Dekalinlösungen (vgl. Tabelle 3).

Gleiche Erfahrungen werden auch bei Kautschuklösungen gemacht. Die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthan ist höher als die in Benzin und Benzol. F. KIRCHHOF[3]) führt dieses verschiedene Verhalten von Kautschuklösungen auf Unterschiede in der Solvatation des Kautschuks zurück; er findet einen Zusammenhang zwischen der Viscosität der Lösungen und dem Quellungsvermögen des Kautschuks in diesen verschiedenen Lösungsmitteln, das von E. POSNIAK[4]) stu-

---

[1]) Über den Begriff spezifische Viscosität vgl. H. STAUDINGER, Koll. Z. **51**, 75. 1930. [2]) Solche einfachen Verhältnisse findet man allerdings nur bei Kohlenwasserstoffen. Sobald andere Gruppen (Hydroxyl- oder Carbonylgruppen) im Molekül vorhanden sind, ist die Viscosität bei verschiedenen Temperaturen nicht mehr gleich; denn diese Gruppen geben zu koordinativen Bindungen mit dem Lösungsmittel Anlass, die bei Temperaturerhöhung gesprengt werden (vgl. H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2317. 1930). Dieses hat Viscositätsänderungen zur Folge. [3]) F. KIRCHHOF, Koll. Z. **15**, 33. 1914. [4]) E. POSNIAK, Kollch. Beih. **3**, 417. 1912.

Tabelle 3.
Pentatriacontan in verschiedenen Lösungsmitteln bei 35°.

Lösungsmittel	η_{abs} (20°) des Lösungsmittels	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4 %)	$K_m \cdot 10^4$
CS_2	3·6 · 10^{-3}	0·056	1·14
Pyridin	9·7 · 10^{-3}	0·056	1·14
CCl_4	9·7 · 10^{-3}	0·056	1·14
C_6H_5Br	11·7 · 10^{-3}	0·053	1·08
Tetralin	22·0 · 10^{-3}	0·042	0·85
Dekalin	24 · 10^{-3}	0·043	0·88

diert worden ist. Wie schon früher auseinandergesetzt[1]), können aber beim Lösen von Kautschuk wie beim Lösen von Paraffinkohlenwasserstoffen keine grossen Solvathüllen um die gelösten Fadenmoleküle gebildet werden; denn solche Solvatschichten müssten ausserordentlich temperaturempfindlich sein; es müsste sich danach die spezifische Viscosität der gelösten Stoffe bei Temperaturerhöhung stark ändern. Da dies nicht der Fall ist, so ist auf Grund der Viscositätsmessungen anzunehmen, dass die Solvatschichten sehr klein (monomolekular oder nur wenige Schichten dick) sind und ihre Dimensionen diejenigen von adsorbierten Oberflächenschichten nicht übersteigen. Die allgemeine Erfahrung über Kräftewirkung lässt von vornherein auch nicht erwarten, dass von einem Fadenmolekül entferntere Lösungsmittelmoleküle gebunden werden können.

Für die Unterschiede in der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln sind jedenfalls eine ganze Reihe von Faktoren von Bedeutung: die absolute Viscosität des Lösungsmittels selbst, das spez. Gewicht desselben, die Form seiner Moleküle, deren Dipolmomente usw. So ist z. B. nach den Versuchen mit Pentatriacontan die Viscosität eines gelösten Fadenmoleküls um so höher, je weniger viscos das Lösungsmittel selbst ist[2]).

[1]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2933. 1929.
[2]) Es ist deshalb auffallend, dass die Viscosität von Pentatriacontanlösungen beim Erwärmen sich nicht ändert, denn die absolute Viscosität des Lösungsmittels sinkt bei Temperaturerhöhung sehr beträchtlich; sie beträgt bei 60° nur etwa 60 bis 70% der Viscosität bei 20°. Danach sollte die spezifische Viscosität des gelösten Pentatriacontans bei 60° eher etwas grösser sein als in der Kälte, da es dann in sehr viel weniger viscosen Lösungsmitteln gelöst ist. Tatsächlich ist sie gleich, in vielen anderen Fällen sogar etwas geringer. Diese Fragen lassen sich durch das vorliegende Versuchsmaterial noch nicht entscheiden.

d) Die K_m-Konstante der Paraffine.

Die höhermolekularen Paraffine können als Polymere des Methylens aufgefasst werden. Eine grundmolare (gd-mol.) Lösung ist also eine solche, die 1 gMol CH_2, also 14 g im Liter gelöst enthält. Für Pentatriacontan in Tetrachlorkohlenstoff finden wir für die Konstante K_m in einer solchen grundmolaren Lösung im Mittel:

$$K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} = 1{\cdot}14 \cdot 10^{-4}. \qquad (2)$$

In der früheren Arbeit[1]) wurde als Mittel von Messungen verschiedener Paraffine derselbe Wert erhalten. In Tetralin und Dekalin als Lösungsmittel ist die Konstante etwas niedriger, sie hat den Wert $0{\cdot}88 \cdot 10^{-4}$. In Benzol wurde sie wegen der geringen Löslichkeit des Pentatriacontans nicht bestimmt.

Mittels dieser Konstante lässt sich aus der Viscosität von Paraffinlösungen deren Molekulargewicht berechnen und umgekehrt bei bekanntem Molekulargewicht die Viscosität einer verdünnten Lösung. In 1·4%iger, also 1 gd-mol. Lösung ist

$$\eta_{sp}(1{\cdot}4\,\%) = K_m \cdot M\,^2). \qquad (3)$$

Die spezifische Viscosität eines höheren Kohlenwasserstoffs setzt sich also nach dieser Formel additiv aus der spezifischen Viscosität der einzelnen CH_2-Gruppen zusammen. Der η_{sp}-Wert für eine grundmolare, also hier 1·4%ige Lösung ist dann für die CH_2-Gruppe

$$\eta_{sp}\,(1{\cdot}4\,\%) = K_m \cdot 14 = 0{\cdot}0016. \qquad (4)$$

In 1·4%iger Tetrachlorkohlenstofflösung ist dann die spezifische Viscosität eines beliebigen normalen Paraffinkohlenwasserstoffs

$$\eta_{sp}\,(1{\cdot}4\,\%) = 0{\cdot}0016 \cdot n, \qquad (5)$$

wobei n die Zahl der Kettenglieder ist. Daraus ergibt sich selbstverständlich die spezifische Viscosität in jeder beliebigen Konzentration, solange verdünnte Lösungen vorliegen, also die Moleküle freibeweglich und nicht assoziiert sind.

---

[1]) H. Staudinger und R. Nodzu, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 721. 1930.

[2]) Um die spezifischen Viscositäten in Grundmolaritäten auszudrücken, wird folgende Bezeichnung vorgeschlagen: η_{sp} (1 gd-mol.). Will man dagegen die spezifische Viscosität in molarer Lösung angeben, so kann dies ausgedrückt werden: η_{sp} (1 mol.). Für Pentatriacontan in Tetrachlorkohlenstoff gilt z. B. folgende Bezeichnung: η_{sp} (0·1 mol.) = η_{sp} (4·9%) = η_{sp} (3·5 gd-mol.) = 0·196.

Diese Gesetzmässigkeit zeigt, dass die Fadenmoleküle der Paraffine in Lösung sich nicht beliebig schlängeln und krümmen[1]), sondern dass dieselben starre, langgestreckte Gebilde sind — sie haben also in Lösung eine ähnliche Form wie im kristallisierten Paraffin[2]). Die starren Fadenmoleküle führen in Lösung gesetzmässige Schwingungen aus; daraus kann man verstehen, dass der Wirkungsbereich dieser Moleküle proportional mit dem Quadrat der Kettenlänge zunimmt; ebenso wird verständlich, dass nach Formel (1) bei Fadenmolekülen zum Unterschied von kugelförmigen die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen nicht unabhängig vom Verteilungsgrad ist, sondern proportional mit der Kettenlänge wächst[3]).

II. Normale Fettsäureester.

Um den Zusammenhang zwischen Viscosität und Kettenlänge an weiteren Beispielen zu studieren, untersuchten wir Lösungen von normalen Fettsäureestern $(CH_2)_nO_2$. Dieses Beispiel ist insofern komplizierter, als die Fadenmoleküle derselben nicht einheitlich gebaut sind, sondern in der *COO*-Gruppe eine Fremdgruppierung aufweisen. Bei den Paraffinen wurde eine 1·4%ige Lösung als 1 gd-mol. bezeichnet. Da ein Sauerstoffatom ein nur wenig höheres Gewicht hat als eine CH_2-Gruppe, so kann man die Ester in der Berechnung gerade so wie die Paraffine behandeln, also ebenfalls 1·4%ige Lösungen als 1 g-mol. bezeichnen. Der Fehler ist unbeträchtlich, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome n genügend gross ist, also mindestens den Wert 10 erreicht[4]).

Im festen Zustand sind nach röntgenographischen Untersuchungen die Moleküle höhermolekularer Ester langgestreckte Ketten[5]), und zwar nimmt die Kettenlänge bei den homologen Estern pro Kohlenstoffatom um 1·2 Å zu. Dieselbe Gestalt wie im festen Zustand besitzen die Estermoleküle auch im gelösten. Dies geht aus folgenden Viscositätsuntersuchungen hervor:

---

[1]) Vgl. dazu W. Haller, Koll. Z. **49**, 77. 1929. [2]) A. Müller, Pr. Roy. Soc. **114**, 542. 1927. J. Hengstenberg, Z. Krist. **67**, 583. 1928. [3]) H. Staudinger, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 418. 1931. [4]) Allerdings tritt dadurch ein Fehler ein, dass das Carbonylsauerstoffatom nicht Kettenglied, sondern seitenständig ist. Dieser Fehler wird korrigiert, wenn man die Viscosität von Lösungen, die $14 + \frac{16}{n}$ g im Liter gelöst enthalten, vergleicht, wobei n die Zahl der Atome in der geraden Kette ist. Diese Korrektur ist unnötig, wenn man die η_{sp} (1·4%)-Werte für die CH_2-Gruppe bestimmen will, da dann der Fehler im Glied x der Gleichung (6) eliminiert wird. [5]) G. Shearer, J. chem. Soc. London **123**, 3152. 1923.

Bei einigen Estern wurde zunächst festgestellt, dass die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte in verdünnter Lösung konstant sind, dass also die Viscosität proportional mit der Konzentration zunimmt. Damit sind die Grundlagen für die weiteren Berechnungen gegeben. In konzentrierter, z. B. 10 gd-mol., also 14 % igen Lösung, nimmt die Viscosität stärker zu; wie in anderen Fällen, so kann auch hier der Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration durch die Arrheniussche Formel:

$$K_c = \frac{\log \eta_r}{c}$$

(vgl. Tabelle 5) wiedergegeben werden[1]). Bei höherer Temperatur ist die spezifische Viscosität etwas kleiner als bei 20°, doch sind diese Unterschiede relativ gering und bei verschiedenen Estern annähernd gleich[2]). Deshalb liegen bei 20° bei den verschiedenen Estern vergleichbare Zustände vor.

Die Stellung der Estergruppe in dem langen Molekül macht sich in der Viscosität der Lösung nicht bemerkbar; denn zwei isomere Ester mit normalen Kohlenstoffketten haben in gleicher Konzentration gleiche Viscosität, wie folgende Beispiele zeigen (vgl. Tabelle 4 und 5). Für die Viscosität ist also hier nur die Gestalt der Moleküle massgebend.

Wie bei Paraffinkohlenwasserstoffen und bei polymerhomologen Substanzen nimmt auch bei Estern die Viscosität gleichprozentiger Lösungen mit steigender Kettenlänge zu. Berechnet man die Konstante $K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M}$, so erhält man als Durchschnittswert $1{\cdot}11 \cdot 10^{-4}$, also

Tabelle 4. Isomere Ester der Formel $C_{19}H_{38}O_2$ bei 20°.

Ester	η_{sp} in 2 gd-mol. CCl_4-Lösung	η_{sp} in 10 gd-mol. Cyclohexanonlösung
Palmitinsäurepropylester . . .	0·068	0·185
Stearinsäuremethylester. . . .	0·069	0·183

[1]) Arrhenius, Z. physikal. Ch. 1, 285. 1887. Bioch. J. 11, 112. 1917. Chem. Ztrblt. 1917, II, 790. Vgl. Berl und Büttler, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 5, 82. 1910. Chem. Ztrblt. 1910, I, 2074. Duclaux und Wollmann, Bl. Soc. chim. France 27, 414. 1920. [2]) Bei Celluloseacetaten und Polyvinylacetaten wurde ebenfalls beobachtet, dass die spezifische Viscosität bei 60° geringer ist als bei 20°. Vgl. H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2326. 1930. H. Staudinger und A. Schwalbach, Lieb. Ann. 488, 23. 1931.

Tabelle 5. **Isomere Ester der Formel $C_{26}H_{52}O_2$ in Tetralin (Molgewicht = 396).**

Ester	Grundmolarität	η_{sp}			$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4%)			$K_m \cdot 10^3$	$K_{\varepsilon} \cdot 10^2$
		20°	40°	60°	20°	40°	60°	20°	20°
Palmitinsäuredecylester	2	0·056	0·055	0·053	0·028	0·028	0·027	0·71	1·2
	5	0·142	0·142	0·133	0·028	0·028	0·027	0·71	1·2
	10	0·328	0·312	0·288	0·033	0·031	0·029	0·83	1·2
Decylsäurecetylester	2	0·051	0·051	0·051	0·026	0·026	0·026	0·66	1·1
	5	0·143	0·142	0·137	0·029	0·028	0·027	0·73	1·2
	10	0·328	0·315	0·293	0·033	0·032	0·029	0·83	1·2

fast den gleichen Wert wie bei Paraffinen (vgl. Tabelle 6 und 1). Scheinbar wirken die beiden O-Atome wie zwei CH_2-Gruppen. Um aber die spezifische Viscosität der Kohlenstoffketten allein kennenzulernen, kann man durch folgende Berechnung die Wirkung der Sauerstoffatome eliminieren:

Die spezifische Viscosität eines Esters kann man sich zusammengesetzt denken aus der spezifischen Viscosität der beiden Sauerstoffatome x und derjenigen der Kohlenstoffketten $n \cdot y$, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome und y die spezifische Viscosität einer CH_2-Gruppe in 1 gd-mol., also in 1·4%iger Lösung ist.

In der Gleichung

$$\eta_{sp}(1{\cdot}4\,\%) = x + n \cdot y \tag{6}$$

wurde x graphisch zu $3{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$ ermittelt. Nach der Tabelle 6 hat y den Durchschnittswert $1{\cdot}59 \cdot 10^{-3}$ in Tetrachlorkohlenstofflösung. Für die Paraffine wurde im gleichen Lösungsmittel der Wert $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ gefunden. Wenn man also den Einfluss der Sauerstoffatome eliminiert, erhält man für die CH_2-Gruppe der Ester denselben η_{sp}(1·4%)-Wert wie bei den Paraffinen. Dies beweist, dass die gelösten Estermoleküle dieselbe Gestalt haben wie die gelösten Paraffinmoleküle, dass sie also Fadenmoleküle sind.

Es ist von Interesse, bei diesen Estern von bekanntem Molekulargewicht nicht nur die Viscosität gleichkonzentrierter, also grundmolarer Lösungen, sondern auch die von äquimolaren Lösungen zu vergleichen. In solchen ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der spezifischen Viscosität und dem Molekulargewicht:

Tabelle 6. 2·8%ige (2 gd-mol.) Lösungen von Fettsäureestern in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°.

Ester	Mol.-Gew.	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4%)	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} - x$ $x = 3{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	n	$y \cdot 10^3$
Palmitinsäurecetylester	480	0·105	0·053	1·10	0·050	32	1·56
Palmitinsäuredecylester	396	0·087	0·044	1·10	0·041	26	1·58
Decylsäurecetylester	396	0·088	0·044	1·11	0·041	26	1·58
Stearinsäuremethylester	298	0·069	0·035	1·16	0·032	19	1·68
Palmitinsäurepropylester	298	0·068	0·034	1·14	0·031	19	1·63
Palmitinsäureäthylester	284	0·062	0·031	1·09	0·028	18	1·56
Palmitinsäuremethylester	270	0·060	0·030	1·11	0·027	17	1·59
Myristinsäuremethylester	242	0·054	0·027	1·12	0·024	15	1·60
Laurinsäuremethylester	214	0·045	0·023	1·05	0·020	13	1·54
Decylsäuremethylester	186	0·039	0·020	1·08	0·017	11	1·55
			Durchschnitt:	1·11			1·59

$$\eta_{sp\,(\mathrm{Mol})} = K_{\mathrm{Mol}} \cdot M^2 \text{ [1]}, \tag{7}$$

denn die Molarität von gleichkonzentrierten Lösungen ist umgekehrt proportional dem Molekulargewicht (vgl. Tabelle 7).

Diese neue Konstante, die den Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht in molaren Lösungen wiedergibt, soll als Viscositätsmolaritätskonstante bezeichnet werden (K_{Mol}). Bei Viscositätsuntersuchungen an hochmolekularen Produkten benutzt man die Konstante K_m (für grundmolare Lösungen), da man dort aus der spezifischen Viscosität von grundmolaren Lösungen das unbekannte Molekulargewicht errechnet.

[1]) Bei flüssigen Estern ist nach H. Kauffmann $\frac{\eta_{\mathrm{abs}}}{M^2} = K$; (H. Kauffmann, „Beziehung zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution", S. 208, Ferdinand Enke, Stuttgart 1920).

Tabelle 7. 2·8%ige Lösungen von Fettsäureestern in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°.

Ester	Mol.-Gew.	Molarität	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{\text{Molarität}}$	$K_{Mol} \cdot 10^6$
Palmitinsäurecetylester	480	0·058	0·105	1·81	7·8
Palmitinsäuredecylester	396	0·071	0·087	1·23	7·8
Decylsäurecetylester	396	0·071	0·088	1·24	7·9
Stearinsäuremethylester	298	0·094	0·069	0·73	8·2
Palmitinsäurepropylester . . .	298	0·094	0·068	0·72	8·1
Palmitinsäureäthylester	284	0·098	0·062	0·63	7·8
Palmitinsäuremethylester . . .	270	0·104	0·060	0·58	8·0
Myristinsäuremethylester . . .	242	0·116	0·054	0·47	8·0
Laurinsäuremethylester	214	0·131	0·045	0·34	7·4
Decylsäuremethylester	186	0·150	0·039	0·26	7·5

III. Normale Fettsäuren.

In Lösung bilden die normalen Fettsäuren Doppelmoleküle[1]), ebenso im kristallisierten Zustand, und zwar stellen sie nach den Untersuchungen von A. Müller und G. Shearer[2]) lange Fadenmoleküle dar. Durch Viscositätsuntersuchungen lassen sich in Lösung ebenfalls die Doppelmoleküle nachweisen, und es lässt sich weiter zeigen, dass die gelösten Moleküle in der Durchschnittslage dieselbe Gestalt haben wie im Kristall, dass sie also lange Fäden darstellen. Zu den Viscositätsuntersuchungen verwandten wir wieder grundmolare Lösungen, bezogen auf die Methylengruppe, also 1·4%ige Lösungen oder ein Vielfaches davon. In verdünnter Lösung nimmt auch hier die Viscosität proportional der Konzentration zu, so dass man die eingangs erwähnte Beziehung $\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M$ zugrunde legen kann. Zum Unterschied von den Kohlenwasserstoffen nimmt die spezifische Viscosität mit steigender Temperatur ab. Sie ist bei 60° ungefähr 20% geringer als bei 20°. Darüber wird später berichtet; denn auf Grund der bisherigen Messungen lässt sich noch nicht entscheiden, ob und wie weit diese Viscositätsänderungen von einem Zerfall der Doppelmoleküle herrühren, oder darauf beruhen, dass Lösungsmittelmoleküle,

[1]) M. Trautz und W. Moschel, Z. anorg. Ch. **155**, 13. 1926. G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 205. 1930. [2]) A. Müller und G. Shearer, J. chem. Soc. London **123**, 3156. 1923. A. Müller, J. chem. Soc. London **123**, 2043. 1923. A. J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **39**, 1848. 1917. J. Trillat, C. r. **180**, 1329, 1838. 1925.

die an die $COOH$-Gruppen koordinativ gebunden sind, abgespalten werden[1]).

In grundmolarer Lösung ist die Viscosität der Säuren ungefähr doppelt so hoch wie die von isomeren Estern. Dies lässt darauf schliessen, dass zwei Säuremoleküle in Lösung sich zu einem langen Fadenmolekül zusammengelagert haben, und sich somit dieses wie ein Ester von der doppelten Kettenlänge verhält.

Tabelle 8. Viscosität isomerer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°.

		$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4 %)
$C_{18}H_{36}O_2$	Palmitinsäureäthylester	0·031
	Stearinsäure	0·061
$C_{26}H_{52}O_2$	Decylsäurecetylester	0·044
	Palmitinsäuredecylester	0·044
	Cerotinsäure[2])	0·085

Berechnet man daher bei einer grossen Zahl von Säuren die Konstante K_m, so findet man im Mittel $1·06 \cdot 10^{-4}$, also denselben Wert wie bei den Paraffinkohlenwasserstoffen und Estern, wenn man nicht das normale, sondern das verdoppelte, also das koordinative Molekulargewicht einsetzt[3]).

Um den Einfluss der Sauerstoffatome bei den Säuren $(C_nH_{2n}O_2)_2$ auszuschalten, wurde wie bei den Estern verfahren; es wurde der Betrag für die spezifische Viscosität der O_2-Gruppe graphisch ermittelt und dann der η_{sp} (1·4 %)-Wert für eine CH_2-Gruppe berechnet. So wurde im Mittel $1·58 \cdot 10^{-3}$ erhalten, wenn man die doppelte Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette, also $2n$ annimmt; der Wert ist gerade so gross wie der η_{sp} (1·4 %)-Wert für eine CH_2-Gruppe bei den Estern und Paraffinen. Als K_m-Konstante errechnet sich daraus der Wert $1·12 \cdot 10^{-4}$, also ungefähr derselbe Wert, der sich ergeben hatte, ohne dass die O_2-Gruppe bei der Berechnung eliminiert wurde.

[1]) Ähnliche Viscositätsänderungen wurden auch bei den Polyvinylalkoholen beobachtet (vgl. H. Staudinger und A. Schwalbach, Lieb. Ann. **488**, 29. 1931). [2]) Cerotinsäure als $C_{27}H_{54}O_2$ [vgl. Gascard, Ann. Chim. (9) **15**, 363. 1920]. Eventuell lässt sich auf Grund von Viscositätsmessungen über diese Frage entscheiden. [3]) Über den Begriff „koordinatives Molekulargewicht" vgl. H. Staudinger, Lieb. Ann, **474**, 149. 1929.

Da auch bei diesen Doppelfäden der Fettsäuren die Viscosität additiv mit der Kettenlänge zunimmt, so zeigt sich, dass die koordinativen Moleküle der Fettsäuren in Lösung eine langgestreckte Form haben, also dieselbe Form, wie sie im festen Zustand nachgewiesen ist.

Tabelle 9. Säuren in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 20° in 2 gd-mol. (2·8%iger) Lösung[1]).

Säure	Formel	Koordinat. Mol.-Gewicht	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}(1·4\%)$	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} - x$, $x = 4·10^{-3}$	n	$y \cdot 10^3$
Caprylsäure . .	$C_8H_{16}O_2$	144 · 2	0·028	0·97	0·024	8	1·50
Pelargonsäure .	$C_9H_{18}O_2$	158 · 2	0·031	0·98	0·027	9	1·50
Decylsäure. . .	$C_{10}H_{20}O_2$	172 . 2	0·035	1·02	0·031	10	1·55
Undecylsäure .	$C_{11}H_{22}O_2$	186 · 2	0·040	1·08	0·036	11	1·64
Laurinsäure . .	$C_{12}H_{24}O_2$	200 · 2	0·043	1·08	0·039	12	1·62
Myristinsäure .	$C_{14}H_{28}O_2$	228 · 2	0·050	1·10	0·046	14	1·64
Palmitinsäure .	$C_{16}H_{32}O_2$	256 · 2	0·055	1·08	0·051	16	1·60
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282 · 2	0·062	1·10	0·058	18	1·61
Elaidinsäure . .	$C_{18}H_{34}O_2$	282 · 2	0·061	1·08	0·057	18	1·59
Stearinsäure . .	$C_{18}H_{36}O_2$	284 · 2	0·061	1·08	0·057	18	1·59
Arachinsäure .	$C_{20}H_{40}O_2$	312 · 2	0·067	1·07	0·063	20	1·58
Erucasäure. . .	$C_{22}H_{42}O_2$	338 · 2	0·074	1·09	0·070	22	1·59
Brassidinsäure.	$C_{22}H_{42}O_2$	338 · 2	0·074	1·09	0·070	22	1·59
Cerotinsäure. .	$C_{26}H_{52}O_2$	396 · 2	0·085	1·07	0·081	26	1·56
			Durchschnitt:	1·06			1·58

Löst man Fettsäuren in Pyridin, so sind wegen der Salzbildung keine Doppelmoleküle, sondern nur einfache Moleküle vorhanden. Da die Salzgruppe eine bedeutende Eigenviscosität besitzt, die im Verhältnis zu der spezifischen Viscosität der Kohlenstoffkette hoch ist, so macht sich der Einfluss dieser Gruppe bei relativ kurzen Molekülen stärker bemerkbar als bei längeren. Die direkt errechnete K_m-Konstante hat deshalb einen starken Gang; sie ist höher als die K_m-Konstante für die Paraffinkette. Um den Einfluss der Kohlenstoffketten auf die Viscosität zu erkennen, ist es auch hier notwendig, nach der Gleichung $\eta_{sp}(1·4\%) = x + n \cdot y$ den Einfluss der Salzgruppe zu eliminieren. x ist weit grösser, als bei den Lösungen der Säuren in Tetrachlorkohlenstoff und beträgt $1·6 \cdot 10^{-2}$; bei den Säuren in Tetrachlorkohlenstoff dagegen nur $4 \cdot 10^{-3}$. Für y, also den $\eta_{sp}(1·4\%)$-Wert einer

[1]) Arachinsäure und Cerotinsäure wurden wegen ihrer geringen Löslichkeit nur in 1·4%iger Lösung gemessen.

Tabelle 10.

Fettsäuren in Pyridin bei 20° in 2 gd-mol. (2·8%iger) Lösung.

Säure	Mol.-Gewicht	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4 %)	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} - x$, $x = 1·6 \cdot 10^{-2}$	n	$y \cdot 10^3$
Decylsäure . . .	172	0·032	1·86	0·016	10	1·60
Laurinsäure . .	200	0·035	1·75	0·019	12	1·58
Myristinsäure .	228	0·039	1·71	0·023	14	1·64
Palmitinsäure .	256	0·041	1·60	0·025	16	1·56
Stearinsäure . .	284	0·046	1·62	0·030	18	1·66
Arachinsäure .	312	0·047	1·51	0·031	20	1·55
Erucasäure . . .	338	0·051	1·51	0·035	22	1·59
					Durchschnitt:	1·60

CH_2-Gruppe, erhält man hier im Durchschnitt $1·60 \cdot 10^{-3}$, wenn man für n die Zahl der Kohlenstoffatome im normalen Molekül einsetzt; das ist derselbe Wert, wie bei den Estern und Paraffinen, ein Beweis dafür, dass hier nicht koordinative, sondern normale Moleküle gelöst sind. Die Viscosität der fettsauren Salze nimmt also auch in gesetzmässiger Weise mit der Kettenlänge wie die der Paraffine zu.

Tabelle 11. Prozentuale Abnahme von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ beim Erwärmen in Pyridinlösung.

	T^0	Konzentration 14% = 10 gd-mol.		Konzentration 7% = 5 gd-mol.		Konzentration 2·8% = 2 gd-mol.	
		$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Prozentuale Abnahme	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Prozentuale Abnahme	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Prozentuale Abnahme
Stearinsäure	20	0·054	100	0·046	100	0·046	100
	40	0·048	90	0·042	91	0·042	90
	60	0·043	80	0·039	85	0·036	78
Palmitinsäure	20	0·050	100	0·043	100	0·041	100
	40	0·045	91	0·039	90	0·035	85
	60	0·041	82	0·036	83	0·031	77
Dioctylessigsäure	20	0·043	100	0·035	100	0·033	100
	40	0·038	88	0·034	97	0·031	94
	60	0·033	77	0·032	92	0·029	88

Auch hier überzeugten wir uns, dass in verdünnter Lösung die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte bei verschiedener Konzentration annähernd konstant sind.

Beim Erwärmen auf 60° wird die spezifische Viscosität um etwa 20% geringer, und zwar ist diese Viscositätsverminderung in verdünnter und konzentrierter Lösung ungefähr die gleiche.

Die Tatsache, dass ungesättigte Säuren ungefähr die gleiche spezifische Viscosität haben wie gesättigte, lässt darauf schliessen, dass die Viscosität von Lösungen von Fadenmolekülen wesentlich von der Kettenlänge derselben herrührt (Tabelle 12). Das Einfügen einer Äthylenbindung, die sich chemisch und auch in vielen physikalischen Eigenschaften stark bemerkbar macht, hat auf die Viscosität der Lösung keinen erheblichen Einfluss[1]). Gleiches wurde auch beim Kautschuk und beim Hydrokautschuk beobachtet, die trotz der grossen chemischen Unterschiede die gleiche K_m-Konstante haben. Moleküle von gleicher Länge zeigen also auch hier in gleichkonzentrierter Lösung die gleiche spezifische Viscosität[2]).

Auffallend ist weiter, dass die stereoisomeren ungesättigten Säuren Ölsäure und Elaidinsäure, ebenso Erucasäure und Brassidinsäure kaum einen Unterschied in der spezifischen Viscosität aufweisen. Es liegen also in beiden Fällen langgestreckte Moleküle vor. Für den kristallisierten Zustand haben dies schon A. MÜLLER und G. SHEARER gezeigt[3]):

```
              H2     H2               H2     H2
             /C\    /C\              /C\    /C\
cis:   ... C     C     C  =  C     C     C ...
          H2    H2     H     H    H2    H2

              H2     H2
             /C\    /C\        H     H2     H2
trans: ... C     C     C  =  C\   /C\   /C ...
          H2    H2     H        C      C
                                H2     H2
```

Damit stimmt überein, dass für die polymerhomologen Reihen der Kautschuke einerseits und der Balata bzw. Guttapercha andererseits, die untereinander stereoisomer sind[4]), dieselbe Konstante $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$ gefunden wurde[5]).

[1]) Ein geringer Einfluss sollte sich natürlich bei genauen Messungen ergeben; denn die Entfernung zweier einfach gebundener Kohlenstoffatome ist etwas grösser als die zweier doppelt gebundener. [2]) H. STAUDINGER und R. NODZU, Helv. chim. Acta **13**, 1350. 1930. [3]) A. MÜLLER und G. SHEARER, J. chem. Soc. London **123**, 3156. 1923. [4]) H. STAUDINGER und H. F. BONDY, Lieb. Ann. **468**, 30. 1929. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 927. 1930. [5]) An Modellen von Ölsäure und Elaidinsäure, weiter von Kautschuk- und Balatamolekülen sieht man, dass die cis-Konfigurationen symmetrischer sind und

Tabelle 12.

$\eta_{sp}(1{\cdot}4\,\%) = \frac{\eta_{sp}}{c}$ der stereoisomeren Fettsäuren.

Konzentration	Lösungsmittel	T^0	Stearinsäure	Ölsäure	Elaidinsäure	Behensäure	Erucasäure	Brassidinsäure
2 gd-mol.	Tetrachlorkohlenstoff	20	0·061	0·062	0·061	—	0·074	0·074
10 gd-mol.	Cyclohexanon	20	—	0·045	0·048	—	0·055	—
		40	0·043	0·039	0·041	—	0·046	0·047
		60	0·039	0·036	0·037	—	—	—
2 gd-mol.	Pyridin	40	—	—	—	0·060	0·060	0·061

IV. Aliphatische Ketone.

Auch hier ergibt sich der gleiche Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekülgrösse wie bei den Estern, wenn man die spezifische Viscosität einer CH_2-Gruppe nach Ausschaltung des Carbonylsauerstoffs berechnet. Infolge des Einflusses dieser Gruppe ist die direkt errechnete K_m-Konstante zu hoch: $1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ statt $1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$. Nach Eliminierung des Sauerstoffs ergibt sich ein $\eta_{sp}(1{\cdot}4\,\%)$-Wert für die CH_2-Gruppe von $y = 1{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$, wie bei den Estern. Die aliphatischen Ketone haben also in Lösung ebenfalls langgestreckte Fadenmoleküle, wie im kristallisierten Zustand[1]).

Tabelle 13. Aliphatische Ketone $C_nH_{2n}O$ in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 20°.

Ketone	Mol.-Gewicht	Konz. in Proz.	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}(1{\cdot}4\,\%)$	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} = x$, $x = 4 \cdot 10^{-3}$	n	$y \cdot 10^3$
$(C_7H_{15})_2CO$ . .	226	2·8	0·028	1·24	0·024	15	1·60
$(C_{14}H_{29})_2CO$ [2])	423	2·8	0·050	1·17	0·046	29	1·59
$(C_{17}H_{35})_2CO$ [2])	507	1·4	0·060	1·18	0·056	35	1·60

etwas dichter gepackt werden können. Deshalb halten wir es nicht für ausgeschlossen, dass die höherschmelzende Elaidinsäure die cis-Form, und dass auch die Guttapercha und Balata die cis-Form darstellt. Die Schmelzpunktregelmässigkeiten, die sich bei niedermolekularen cis-trans-Isomeren ergeben, können nicht ohne weiteres zur Konfigurationsbestimmung der hochmolekularen verwendet werden, wie es K. H. Meyer und H. Mark getan haben (vgl. Der Aufbau der hochmolekularen Naturstoffe, S. 206). Über die Konfiguration der Elaidinsäure und Ölsäure vgl. Boeseken und Bellinfante (Chem. Ztrblt. **1927**, I, 1148).

[1]) W. B. Saville und G. Shearer, J. chem. Soc. London **127**, 591. 1925.

[2]) Diese Präparate verdanken wir Herrn L. Ruzicka, Zürich.

V. Aliphatische Dicarbonsäuren.

Dicarbonsäuren wurden bisher nur in Pyridinlösung gemessen, da hier infolge Salzbildung einfache Fadenmoleküle vorliegen. Die K_m-Konstante weicht hier sehr weit ab und hat einen starken Gang, ein Zeichen, dass die Salzgruppe einen grossen Einfluss auf die Viscosität ausübt. Setzt man für die beiden Sauerstoffatome der $COOH$-Gruppen, die an Pyridin salzartig gebunden sind, denselben η_{sp} (1·4%)-Wert ein wie bei den Monocarbonsäuren, also $1·6 \cdot 10^{-2}$, so weicht y, der η_{sp}(1·4%)-Wert für eine CH_2-Gruppe, stark von dem berechneten ab (vgl. Spalte 7 von Tabelle 14). Setzt man dagegen für die salzartig gebundenen Sauerstoffatome einen viel höheren Wert ein, pro Gruppe $2·6 \cdot 10^{-2}$, wie er sich aus der graphischen Darstellung ergibt, so ist der η_{sp}(1·4%)-Wert für die CH_2-Gruppe bei den beiden höchsten Säuren, die ausgesprochene Fadenmoleküle besitzen, gleich wie bei den Monocarbonsäuren in Pyridin (vgl. Tabelle 10), etwa $1·6 \cdot 10^{-3}$ (vgl. Spalte 9 von Tabelle 14).

Tabelle 14.

2·8%ige Lösungen von Dicarbonsäuren in Pyridin bei 20°.

Säure	Mol.-Gew.	η_{sp} (1·4%)	$K_m \cdot 10^4$	n	$\frac{\eta_{sp}}{c} - 2x$, $x = 1·6 \cdot 10^{-2}$	$y \cdot 10^3$	$\frac{\eta_{sp}}{c} - 2x$, $x = 2·6 \cdot 10^{-2}$	$y \cdot 10^3$
Bernsteinsäure	118	0·065	5·5	4	0·033	8·2	0·013	3·2
Adipinsäure	146	0·065	4·5	6	0·033	5·5	0·013	2·2
Korksäure	174	0·064	3·7	8	0·032	4·0	0·012	1·50
Dodecandisäure	230	0·067	2·9	12	0·035	2·9	0·015	1·25
Tetradecandisäure[1]	258	0·074	2·9	14	0·042	3·0	0·022	1·57
Hexadecandisäure[1]	286	0·078	2·7	16	0·046	2·9	0·026	1·62

Interessant ist, dass die drei niedrigsten Säuren, die Bernsteinsäure, Adipinsäure und Korksäure in 2·8%iger Lösung ungefähr die gleiche Viscosität aufweisen. Hier ist das Einsteinsche Gesetz gültig: die Viscosität ist unabhängig vom Verteilungsgrad. Die Zahl der gelösten Moleküle steht im Verhältnis von 100 : 80 : 67. Das Gesamtvolumen der gelösten Phase ist trotz des verschiedenen Verteilungsgrades gleich. Die Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes in

[1]) Diese beiden Präparate verdanken wir Herrn Prof. L. Ruzicka, Zürich.

diesem Falle[1]) kommt daher, dass diese niedermolekularen Stoffe keine ausgesprochenen Fadenmoleküle besitzen, sondern ihre Moleküle eher kugelförmig sind.

VI. Aliphatische Verbindungen mit verzweigter Kette.

Da nach den angegebenen Resultaten die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen homologer Verbindungen proportional mit der Kettenlänge zunimmt, müssen die Verbindungen mit verzweigter Kette eine geringere Viscosität aufweisen, als Isomere mit gerader Kette. Dies ist in der Tat bei einigen Estern und Säuren der Fall, wie die Tabellen 15 und 16 zeigen.

Tabelle 15. **Aliphatische Ester in 2·8%iger Tetrachlorkohlenstofflösung bei 20°.**

Ester	Formel	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4%)	Paraffinkohlenstoff in der Kette	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4%) ber.	
				für Kohlenstoffkette allein	+ 0·03
Decylsäuremethylester	$C_{11}H_{22}O_2$	0·020	—	—	—
α-Methyldecylsäuremethylester	$C_{12}H_{24}O_2$	0·019	11	0·018	0·021
Undecylsäuremethylester	$C_{12}H_{24}O_2$	0·0215 (ber.)	—	—	—
α-Octyldecylsäuremethylester	$C_{19}H_{38}O_2$	0·029	17	0·026	0·029
Stearinsäuremethylester	$C_{19}H_{38}O_2$	0·035	—	—	—

---

[1]) Auch bei einigen Zuckern ist $\frac{\eta_{sp}}{c}$ unabhängig vom Verteilungsgrad (vgl. H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 227. 1930). Eine 6%ige Lösung von Erythrit hat ungefähr die gleiche spezifische Viscosität wie eine von Mannit, trotzdem die Zahl der Teilchen eine verschiedene ist:

	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Verhältnis der Zahl der Moleküle
Erythrit	0·152	100
Mannit	0·158	80

Tabelle 16. Aliphatische Säuren bei 20°.

Säure	Formel	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}$ (1·4%)	
		in Tetrachlorkohlenstoff	in Pyridin
Decylsäure	$C_{10}H_{20}O$	0·035	0·032
α-Octyldecylsäure .	$C_{18}H_{36}O$	0·042	0·034
Stearinsäure.....	$C_{18}H_{36}O$	0·061	0·046

Wie in einer folgenden Arbeit gezeigt wird, hängt die spezifische Viscosität gleichprozentiger Lösungen von Kohlenwasserstoffen wesentlich von der Länge der Ketten, nicht dagegen vom Durchmesser derselben ab. Seitenketten haben also keinen Einfluss auf die Viscosität. Es sollten deshalb die substituierten Decylsäureester die gleiche Viscosität haben, wie der Decylsäureester selbst. Tatsächlich ist aber die Lösung des α-Octyldecylsäureesters höher viscos, die des α-Methyldecylsäureesters etwas niedriger viscos als die des Decylsäureesters. Dies erklärt sich aus der Molekülform: im α-Octyldecylsäureester sind die beiden Paraffinketten nicht etwa parallel gelagert, entsprechend Formel (II); die Paraffinkette ist vielmehr gerade gestreckt und die Estergruppe ist in der Mitte derselben substituiert, entsprechend Formel (I):

```
       H2    H2    H2    H2    H2    H2    H2    H2
       |     |     |     |     |     |     |     |
       C     C     C     C  H  C     C     C     C
H3C  /  \  /  \  /  \  /  \  /  \  /  \  /  \  /  \  CH3   (I)
       C     C     C     C     C     C     C
       H2    H2    H2    |     H2    H3    H2
                       COOCH3
```

```
      H2        H2        H2        H2
      C         C         C         C
    /   \ H2  /   \ H2  /   \ H2  /   \
H3C       C         C         C         CH - COOCH3     (II)
H3C       C         C         C        /
    \   / H2  \   / H2  \   / H2  \   /
      C         C         C         C
      H2        H2        H2        H2
```

Berechnet man den η_{sp}(1·4%)-Wert für die Paraffinketten im α-Methyl- und α-Octyldecylsäureester nach der Formel $1·6 \cdot 10^{-3} \cdot n$, so ist er bei beiden Estern niedriger als der gefundene. Möglicherweise

macht sich der Einfluss des Carbonylsauerstoffs viscositätserhöhend bemerkbar [η_{sp}(1·4%) für einen Carbonylsauerstoff $= 3 \cdot 10^{-3}$]. Addiert man diesen Wert noch hinzu, so stimmen die berechneten Werte mit den gefundenen ungefähr überein; doch muss die Berechtigung dieser Rechnungsweise noch an weiterem Material geprüft werden. Bei Säuren liegen die Verhältnisse wegen der Doppelmolekülbindung komplizierter. In Pyridinlösung hat die α-Octyldecylsäure dieselbe Viscosität wie die Decylsäure, also die Seitenkette ist hier ohne Einfluss. In Tetrachlorkohlenstofflösung lässt sich dagegen über die Gestalt des Doppelmoleküls auf Grund des vorliegenden Materials noch nichts aussagen.

Weitere Messungen beschäftigen sich mit Alkoholen, aromatischen Säuren, ferner mit cyclischen Verbindungen. Über diese Resultate wird später berichtet. Aus dem bis jetzt vorliegenden Material lässt sich entnehmen, dass Ringe stark viscositätserhöhend wirken. Dieses Ergebnis ist für Viscositätsmessungen von Cellulose und Cellulosederivaten wichtig, da dort relativ hohe K_m-Konstanten gefunden werden[1]).

Durch weiteren Ausbau dieses Gebiets hoffen wir, die Gestalt der verschiedensten Moleküle in Lösung bestimmen zu können.

Zusammenfassung.

1. Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Viscosität von Lösungen von Paraffinen, aliphatischen Estern und Ketonen mit unverzweigter Kette in Tetrachlorkohlenstoff, ebenso von Säuren und Dicarbonsäuren in Pyridin bei 20°, und der Kettenlänge dieser Produkte lässt sich durch folgende Formel wiedergeben:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}(1{\cdot}4\,\%) = n \cdot y + x. \qquad (8)$$

Darin ist η_{sp} die Viscositätserhöhung, die in einem Lösungsmittel durch einen gelösten Stoff hervorgerufen wird $= \eta_r - 1$;

c ist die Molarität, bezogen auf eine 1·4%ige Lösung, die als eine 1 gd-mol. Lösung bezeichnet wird;

y ist der Viscositätsbetrag η_{sp}(1·4%) $= \eta_{sp}$(1 gd-mol.) einer CH_2-Gruppe $= 1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$;

n ist die Zahl der Kohlenstoffatome, welche mindestens 10 erreichen muss, damit das obige Gesetz gilt; denn nur dann liegt ein

[1]) H. Staudinger, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 407. 1931.

ausgesprochenes Fadenmolekül vor, wenn es mindestens 10 mal länger als breit ist;

x ist der Viscositätsbetrag der Fremdgruppen bei sauerstoffhaltigen Verbindungen.

2. Für die Viscosität von Lösungen von Fettsäuren mit unverzweigter Kette in Tetrachlorkohlenstoff gilt bei 20° folgende Formel; denn es liegen keine einfachen Fadenmoleküle in Lösung vor, sondern langgestreckte Doppelfäden, die durch koordinative Bindungen der Einzelmoleküle vermittels der Hydroxylgruppen entstehen:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp}(1\text{·}4\,\%) = 2\,ny + x. \tag{9}$$

3. Der Wert der Konstanten geht aus folgender Tabelle hervor:

Tabelle 17.

	$y = \eta_{sp}$ (1·4 %) für eine CH_2-Gruppe	K_m für eine CH_2-Gruppe	$x = \eta_{sp}$ (1·4 %) für Sauerstoffatome
Paraffine in CCl_4	$1\text{·}60 \cdot 10^{-3}$	$1\text{·}14 \cdot 10^{-4}$	0·000
Aliphatische Ester in CCl_4	$1\text{·}59 \cdot 10^{-3}$	$1\text{·}135 \cdot 10^{-4}$	0·003
„ Säuren in CCl_4	$1\text{·}58 \cdot 10^{-3}$	$1\text{·}13 \cdot 10^{-4}$	0·004
„ „ „ Pyridin	$1\text{·}60 \cdot 10^{-3}$	$1\text{·}14 \cdot 10^{-4}$	0·016
Ketone in CCl_4	$1\text{·}60 \cdot 10^{-3}$	$1\text{·}14 \cdot 10^{-4}$	0·004
Dicarbonsäuren in Pyridin	$1\text{·}6 \cdot 10^{-3}$	$1\text{·}1 \cdot 10^{-4}$	2 · 0·026

4. Der η_{sp}(1·4 %)-Wert für eine CH_2-Gruppe ist bei Paraffinen und den verschiedenen Paraffinderivaten gleich. Er ist also unabhängig von den Fremdgruppen des Moleküls, die die chemischen Reaktionen wesentlich beeinflussen. Danach haben also die Kohlenstoffketten der verschiedensten Verbindungen in Lösung die gleiche Gestalt langgestreckter Fäden, wie dies auch schon für den kristallisierten Zustand nachgewiesen worden ist.

5. Es lässt sich aus Viscositätsmessungen das Molekulargewicht von Paraffinen, aliphatischen Säuren, Estern, Ketonen mit unverzweigter Kette ermitteln, und umgekehrt lässt sich bei bekanntem Molekulargewicht die spezifische Viscosität der verdünnten Lösungen berechnen.

Über die maximale flockende Wirkung organischer Stoffe bei bestimmten Konzentrationen.

Von

Br. Jirgensons.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 9. 31.)

Es wurde die Koagulation reiner Albumin- und Stärkesole durch organische Stoffe untersucht und gefunden, dass die verwendeten Stoffe (verschiedene Alkohole, Aceton, Phenol) bei bestimmten Konzentrationen eine maximale flockende Wirkung haben. Diese Konzentrationen stehen in einer linearen Beziehung zu den Dielektrizitätskonstanten der organischen Stoffe.

Das Problem.

Bei der Untersuchung der Koagulation stark solvatisierter Sole mit organischen Stoffen und Salzen wurde unter anderem festgestellt, dass im Falle grosser Salzkonzentration und variierender Menge organischer Stoffe ein Flockungs- und ein Stabilisationsoptimum (Flockungsminimum) zu beobachten ist. Das Flockungsoptimum liegt im Fall der Alkohole bei 10 bis 40 Volumproz., das Stabilisationsoptimum bei 40 bis 60 Volumproz. Die Lage der Optima ist bestimmt durch die Dielektrizitätskonstante des organischen Stoffes. Wird die Salzkonzentration kleiner, so verschwinden die Diskontinuitäten — in allen Konzentrationsgebieten kommt Flockung zustande[1]). Auch in Abwesenheit von Salzen schien der Flockungsgrad in direkter Beziehung zu der Konzentration des organischen Stoffes zu stehen. Die früheren Versuche wurden aber mit nicht gut gereinigten Kolloiden ausgeführt. In der letzten Zeit hatte Verfasser die Versuche an gut dialysierten Albumin- und Stärkesolen wiederholt und gefunden, dass auch in Abwesenheit von Salzen die organischen Stoffe bei bestimmten Konzentrationen eine maximale flockende Wirkung ausüben [Fig. 1[2])]. Bemerkenswert ist nun die Tatsache, dass die beobachteten Gesetzmässigkeiten allgemeingültig zu sein scheinen: die Albuminsole verhalten sich ebenso wie die chemisch ganz anders zusammengesetzten

---

[1]) Br. Jirgensons, Bioch. Z. **195**, 134. 1928. Koll. Z. **46**, 114. 1928. **47**, 236. 1929. [2]) Br. Jirgensons, Die Koagulation stark solvatisierter Sole mit organischen Stoffen und Salzen. IV (Bioch. Z. **240**. 1931). M. Samec, E. Pehani und J. Stojkovič, Kollch. Beih. **33**, 103. 1931.

Stärkesole. Die Maxima bei der Flockung mit organischen Stoffen + Salzen wurden bei Albumin-, Hämoglobin- und Caseinsolen beobachtet. Schon früher wurden solche Diskontinuitäten bei einigen schwach solvatisierten Kolloiden festgestellt[1]). In vielen Vorversuchen hatte Verfasser gefunden, dass die Niederschlagsbildung in Wasser-Alkoholgemischen allgemein von der Zusammensetzung des Milieus abhängig ist; in dem Konzentrationsgebiet 10 bis 30 Volumproz. Alkohol kommt die Niederschlagsbildung rascher zustande und die Niederschläge sind besser filtrierbar als bei 40 bis 60 Volumproz. Alkohol[2]). Diese Tatsachen haben eine gewisse praktische Bedeutung und sprechen auch gegen die Möglichkeit einer speziellen kolloidchemischen Erklärung der

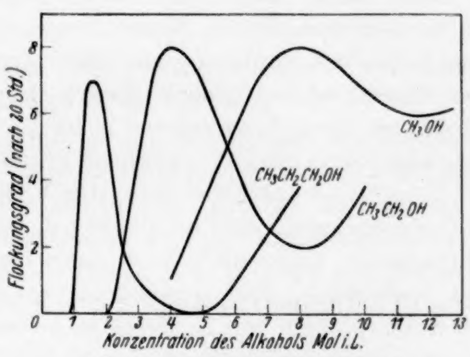


Fig. 1. Albumin und Alkohole.

beobachteten Gesetzmässigkeiten. Von ganz besonderem Interesse sind daher auch die von M. Bobtelsky und Ch. Radovensky-Cholatnikov gefundenen Gesetzmässigkeiten über den Verlauf einiger chemischen Reaktionen in wasser-alkoholischem Milieu[3]). Es wurde gefunden, dass die Reaktion zwischen Äthylalkohol und Chromsäure eine maximale Geschwindigkeit bei 20 bis 30 Volumproz. hat; bei 30 bis 60 Volumproz. C_2H_5OH ist ein Minimum zu beobachten, ähnlich wie bei den oben genannten Fällen der Koagulation.

Die Gesetzmässigkeiten, die man bei der Koagulation stark solvatisierter Kolloide mit organischen Stoffen beobachten kann, geben also die Eigenschaften des Milieus bekannt. Es ist möglich,

[1]) A. Janek und Br. Jirgensons, Koll. Z. 41, 40. 1927. [2]) Solche Tatsachen wurden z. B. bei den folgenden Reaktionen festgestellt: $Ca^{\cdot\cdot} + SO_4'' = CaSO_4$; $Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CaCO_3$; $Ca^{\cdot\cdot} + HPO_4'' = CaHPO_4$; $Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl$ und andere.
[3]) M. Bobtelsky und Ch. Radovensky-Cholatnikov, Z. anorg. Ch. 199, 241. 1931.

dass in bestimmten Mischungsverhältnissen labile Verbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Molekülen der organischen Stoffe entstehen (Gebilde mit maximal-polarem Charakter?).

Die Versuchsanordnung.

Im Zusammenhang mit dem oben gesagten wurde nun die maximalflockende Wirkung organischer Stoffe weiter untersucht. Ausser den früher verwendeten CH_3OH, C_2H_5OH und $CH_3CH_2CH_2OH$ wurden noch Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Aceton, Phenol und Resorcin benutzt. Die genannten Stoffe waren chemisch rein (mit unreinen Stoffen sind die Versuche nicht reproduzierbar). Die Albuminsole wurden durch Lösen einer bestimmten Menge gepulverten Eieralbumins von E. Merck in destilliertem Wasser hergestellt. Die Lösung wurde durch eine Kollodiummembran gegen destilliertes Wasser dialysiert; die dabei abgeschiedenen Globulinflocken wurden abfiltriert. In der Regel wurden nur frisch hergestellte 0·75 bis 1·5 % ige Lösungen verwendet. Diese koagulierten bei 53° (deutliche Trübung) und hatten die Leitfähigkeit $5 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm. Die Versuche sind noch annähernd reproduzierbar, wenn die Leitfähigkeit $9 \cdot 10^{-5}$ bis $9{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ beträgt; bei sehr schlecht dialysierten Solen kann man die Maxima aber nicht mehr beobachten. Die verwendeten Stärkesole wurden durch Lösen des Stärkepulvers von E. Merck in heissem Wasser bereitet. Auch die Stärkesole wurden nach dem Erkalten filtriert und gegen destilliertes Wasser dialysiert.

Die Flockungsversuche wurden in Reagensgläsern ausgeführt. Es wurden immer möglichst gleiche Gläser zu den Reihenversuchen benutzt. Auch die Gesamtvolumina der Koagulationsgemische waren in allen Reihen die gleichen (12·5 cm³). In der Regel wurde zuerst der organische Stoff und destilliertes Wasser in eine Reihe von Reagensgläsern hineinpipettiert, durch Umgiessen in eine Reihe leerer Gläser vermischt, zuletzt das Kolloid hinzugegossen und nochmals vermischt. Die Konzentration des Kolloids in einer Reihe war immer konstant; nur die Konzentration des organischen Stoffes variierte.

Die Koagulation wurde ohne optische Hilfsmittel direkt beobachtet. Vergleicht man eine Reihe Koagulationsgemische miteinander (und mit einer nichtkoagulierten Standardlösung unter denselben Bedingungen), so kann man die verschiedenen Trübungsgrade sehr eindeutig bestimmen. In den meisten Fällen kann man das trübste Gemisch (Maximum) sehr leicht erkennen. Sind im Gebiete der maxi-

malen Koagulation zwei Gemische gleich stark getrübt, so wird die mittlere Konzentration als die maximal-flockende genommen. Der Koagulationsgrad wird meistens symbolisch durch die Zahl der Kreuze oder durch wörtliche Beschreibung charakterisiert. Wegen der Kürze kann man aber auch konventionelle Zahlen verwenden. In den folgenden Tabellen und Figuren haben die „Trübungszahlen" die folgende Bedeutung:

0 = klar, keine Koagulation,
1 = kaum wahrnehmbare Trübung,
2 = sehr schwach trüb, oder schwache Opalescenz,
4 = schwach trüb,
6 = trüb,
8 = stark trüb,
10 = sehr stark trüb, oder schwach trüb und wenig Flocken,
12 = vollständige Koagulation.

Die Koagulation wurde gleich nach der Zusammensetzung der Stoffe (nach 2 Minuten), dann nach 1 oder 2 Stunden und zuletzt nach 20 Stunden beobachtet. Bei der Bestimmung der maximalflockenden Konzentration wird das letzte Resultat als das entscheidendste angesehen. Die in den Tabellen und Figuren angegebenen Konzentrationen sind die Konzentrationen im Koagulationsgemisch.

Die Resultate.

Aus den Tabellen und Figuren ist zu ersehen, dass alle verwendeten Stoffe bei bestimmten Konzentrationen maximal-flockend wirken. In allen Fällen ist auch ein mehr oder weniger scharfes Minimum zu beobachten. Das Minimum ist am besten bei den Stärkesolen zu sehen und liegt im Falle des C_2H_5OH bei 7 Mol im Liter oder 40 Volumproz., im Falle des *n*-Propylalkohols bei 4·2 Mol im Liter (32 Volumproz.); Isopropylalkohol hat das Minimum bei 24 Volumproz. bei Stärke und ebenso auch bei Albumin. Aus den Tabellen 1 bis 4 ist auch ersichtlich, dass die Flockung bei

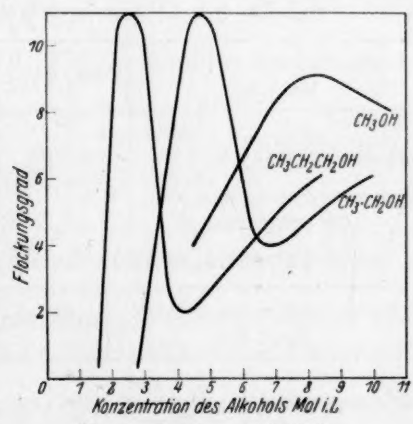


Fig. 2. Stärke + Alkohole.

verschiedenen Konzentrationen verschiedene Geschwindigkeit hat; und zwar verläuft in kleinen Konzentrationen des organischen Stoffes die Koagulation rascher als bei grossen. Besonders bei den Stärkesolen kann man das Maximum in den ersten Stunden nach der Zusammensetzung der Lösungen überhaupt nicht bestimmen. Nur nach 10 bis 16 Stunden sind die Diskontinuitäten zu beobachten. Deshalb wurden auch bei der Bestimmung der Maxima die Resultate genommen, die man 20 Stunden nach der Zusammensetzung beobachtet hatte. In den weiteren 20 Stunden sind die Veränderungen sehr gering; auch nach mehreren Tagen sind die Maxima noch sehr gut sichtbar.

Tabelle 1. Albumin 0·3% (im Gemisch) + Isopropylalkohol.

Konzentration des Alkohols Mol/Liter		1·048	1·572	2·096	2·620	3·144	4·192	5·240	6·288
Flockungsgrad nach	2 Min.	0	1	6	4	2	2	4	6
	1 Std.	3	5	8	4	4	4	4	6
	20 Std.	4	7	9 Max.	5	4	5	6	7

Tabelle 2. Stärkesol 0·1% (im Gemisch) + Isopropylalkohol.

Konzentration des $(CH_3)_2CHOH$ Mol/Liter		1·048	1·572	2·096	2·620	3·144	4·192	5·240
Flockungsgrad nach	2 Minuten	0	0	0	0	1	4	8
	1·5 Stunden	0	0	0	1	2	4	8
	20 Stunden	0	0	11	11	2	4	8
				Max.				

Tabelle 3. Albumin 0·3% (im Gemisch) + Aceton.

Konzentration d CH_3COCH_3 Mol Liter		1·088	2·176	2·720	3·264	3·808	4·352	5·440	6·528	7·616
Flockungsgrad nach	2 Min	1	1	1	2	3	2	1	1	1
	1 Std.	1	2	3	5	6	5	2	2	2
	20 Std.	1	6	8	10	10	5	2	2	2
					Max.					

Tabelle 4. Albumin 0·3% (im Gemisch) + Phenol.

Konzentration des C_6H_5OH Mol/Liter		0·03	0·06	0·12	0·18	0·24	0·30	0·36	0·42	0·48
Flockungsgrad nach	2 Min.	1	1	1	1	2	2	2	2	3
	1 Std.	1	1	5	4	2	3	3	3	4
	20 Std.	1	2	8 Max.	6	4	5	6	6	7

Sucht man nun nach den Zusammenhängen, die zwischen den maximalen Konzentrationen und anderen Grössen bestehen, so kommt erstens die Dielektrizitätskonstante (ε) des organischen Stoffes in Betracht. Aus den Fig. 1 und 2 ist zu ersehen, dass das Maximum im

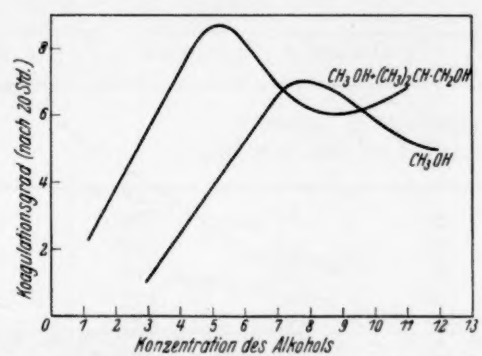


Fig. 3. Albumin + CH_3OH und $CH_3OH + (CH_3)_2CH.CH_2OH$.

Falle des n-Propylalkohols näher an der Ordinate steht als das Maximum des Äthylalkohols; noch weiter von der Ordinate liegt das Maximum des Methylalkohols. In ungefähr ebensolcher Weise wie die maximalen Konzentrationen wachsen auch die ε der Alkohole. Die Fig. 3 und 4 zeigen, wie die Maxima durch einen Stoff mit relativ kleiner ε nach den kleinen Konzentrationen hin verschoben werden. Es wurden in jedem Falle zwei Versuchsreihen angestellt: eine Reihe nur mit CH_3OH (Fig. 3) oder Aceton (Fig. 4) und eine andere mit einem Gemisch von 50 cm³ CH_3OH bzw. CH_3COCH_3 und 10 cm³ Isobutylalkohol. Aus den Figuren sieht man, dass das Maximum des Methylalkohols damit von 8 auf 5·2 Mol (Fig. 3), des Acetons von 3·5 auf 2·5 Mol (Fig. 4) verschoben ist[1]).

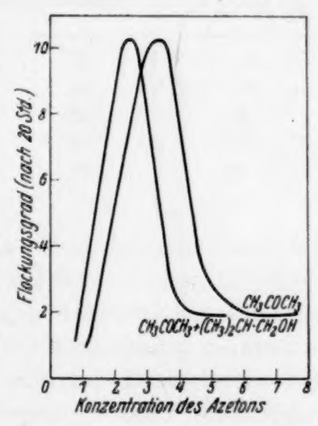


Fig. 4. Albumin + Aceton.

Von den wenigen organischen Stoffen, die flockend wirken und zugleich auch hinsichtlich der Reinheit, Beständigkeit und Löslichkeit

[1]) Die angegebenen Konzentrationen im Gemisch sind die Gesamtmolenzahlen (CH_3OH + Isobutylalkohol bzw. CH_3COCH_3 + Isobutylalkohol).

verwendbar sind, wurden ferner Phenol und Resorcin genommen. Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass Phenol ein Maximum bei 0·12 Mol im Liter hat. Bei Resorcin wurde dagegen kein Maximum festgestellt. Im Falle der Stärkesole hat auch Phenol kein Maximum. Dieses

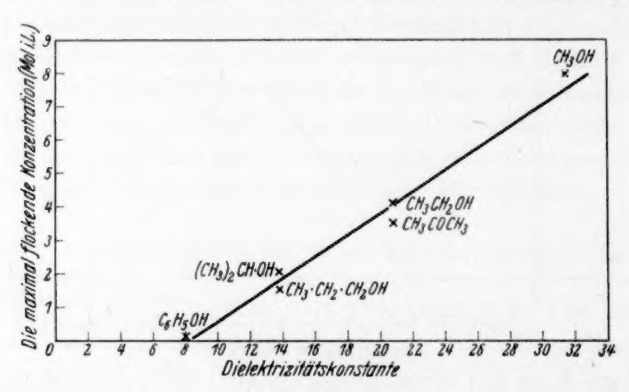


Fig. 5. Albumin.

eigenartige Verhalten der Sole wird klar, wenn der Zusammenhang zwischen der maximal-flockenden Konzentration und ε graphisch dargestellt wird. Selbstverständlich muss man dann solche Werte von ε

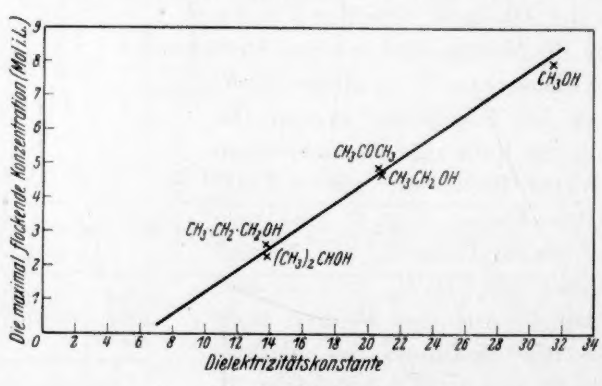


Fig. 6. Stärkesol.

nehmen, die bei der gleichen Frequenz und Temperatur ermittelt worden sind. Die in den Fig. 5 und 6 und Tabellen 5 und 6 angegebenen Werte für CH_3OH, C_2H_5OH, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH$ und $(CH_3)_2 . CHOH$ sind die von Rudolph bei $\lambda = 91$ und $t = 18°$ erhaltenen. Diese Werte sind dann auch sehr gut vergleichbar. Für Aceton ist der von Drude

bei $\lambda = 73$ und $t = 17°$ erhaltene Wert 20·7 genommen worden. Phenol hat nach Drude $\varepsilon = 9·6$ bei $\lambda = 73$ und $t = 48°$. Da ε mit der Temperatur wächst, so wurde statt 9·6 schätzungsweise 8 genommen (für $t = 18°$). Für Resorcin hat Speyer $\varepsilon = 3·2$ gefunden ($\lambda = 72$, $t = 21·8°$).

Tabelle 5. Albumin.

	ε	Maximum bei Mol/Liter	Maximum bei Volumproz.	Mol H_2O auf 1 Mol des organischen Stoffes
CH_3OH	31·5	etwa 8·0	32	4·5
C_2H_5OH	20·8	4·1	24	10
CH_3COCH_3	20·7	3·5	26	11
$CH_3 . CH_2 . CH_2OH$.	13·8	1·59	12	30
$(CH_3)_2CH . OH$	13·8	2·09	16	22
C_6H_5OH	etwa 8	0·12	—	450

Tabelle 6. Stärke.

	ε	Maximum bei Mol/Liter	Maximum bei Volumproz.	Mol H_2O auf 1 Mol des organischen Stoffes
CH_3OH	31·5	etwa 8	32	4·5
$CH_3 . CH_2OH$	20·8	4·7	28	8·5
CH_3COCH_3	20·7	4·8	36	7
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH$	13·8	2·6	20	17
$(CH_3)_2CH . OH$	13·8	2·3	18	19

Aus den Fig. 5 und 6 ist nun zu ersehen, dass zwischen den maximal-flockenden Konzentrationen (Mol in Liter) und den Dielektrizitätskonstanten ein linearer Zusammenhang besteht. Im Fall des Albumins (Fig. 5) kreuzt die Gerade die Abszissenachse bei $\varepsilon =$ etwa 8. Es ist jetzt klar, warum das gut flockend wirkende Resorcin ($\varepsilon = 3·2$) kein Maximum aufweist: die Maxima liegen im Fall organischer Stoffe, die $\varepsilon < 8$ haben, im negativen Teil, sind also nicht möglich. Ebenso ist es verständlich, warum bei Stärke und Phenol kein Maximum zu beobachten ist (Fig. 6): bei $\varepsilon = 8$ bis 9 muss in diesem Fall das Maximum bei 0·6 bis 1 Mol im Liter liegen; mit so grossen Konzentrationen des Phenols sind die Versuche aber nicht ausführbar.

Zusammenfassung.

Es wurde die Koagulation reiner Albumin- und Stärkesole durch organische Stoffe untersucht und gefunden, dass die verwendeten Stoffe (verschiedene Alkohole, Aceton, Phenol) bei bestimmten Konzentrationen ein Flockungsmaximum haben. Diese Konzentrationen stehen in einer linearen Beziehung zu den Dielektrizitätskonstanten der organischen Stoffe.

Riga, Chem. Inst. d. Lettländ. Univ., Laborat. f. Landwirte u. Mediziner.
August 1931.

Zur Kenntnis des Verhaltens von atomarem Wasserstoff.

III. Zur Kenntnis des Quecksilberhydrids.

Von

Alfons Klemenc und Franz Patat.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 10. 31.)

Es wird versucht, das spektroskopisch wohldefinierte Quecksilberhydrid auch chemisch zu fassen bzw. das Ausmass seiner Bildung festzustellen. Damit ist ein Einblick in den Mechanismus des unter dem Einfluss der Strahlung der Linie 2536 Å stehenden Reaktionssystems $Hg—H_2$ zu gewinnen.

Wird ein Gasgemisch bestehend aus Wasserstoff und Quecksilber mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt, so wird, wie es heute bereits allgemein bekannt ist, in demselben ein sehr beachtenswerter Vorgang ausgelöst. Es werden entsprechend der Intensität der einwirkenden Strahlung der Linie 2536·7 Å angeregte Quecksilberatome $1^1S_0—Hg \rightarrow 2^3P_1—Hg$ gebildet. Sind noch andere Gase zugegen (Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasser), so kommen für die nachfolgende Reaktion mit Wasserstoff auch metastabile Quecksilberatome in Frage. Die umlagernde Wirkung des Zusatzgases für

$$2^3P_1—Hg \rightarrow 2^3P_0—Hg$$

ist um so grösser, je besser die Resonanz der im $2^3P_1—Hg$ verfügbaren 0·218 Volt mit dem Schwingungsquant des Zusatzgases ist[1]). Es hat Wasser eine grössere Wirkung als Kohlenoxyd, dieses eine grösser als Stickstoff. Die Lebensdauer der metastabilen Quecksilberatome (2^3P_0) ist von der Grössenordnung 10^{-3} Sekunden.

Diese angeregten Quecksilberatome übertragen nun ihre Energie im Stoss zweiter Art auf die vorhandenen Wasserstoffmoleküle[2]), denn man bemerkt in so einem System eine vollkommene Änderung der chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs, welche am besten mit

[1]) Wood und Gaviola, Phil. Mag. **6**, 271. 1928. Oldenburg, Z. Physik **49**, 609. 1928. Beutler und Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 403. 1930. Ferner Cario und J. Franck, Z. Physik **37**, 619. 1926. F. Meyer, Z. Physik **37**, 639. 1926. Wood, Phil. Mag. **50**, 774. 1925. [2]) Einzelheiten darüber: Kaplan, Nature **123**, 162. 1929.

der Annahme einer Bildung von freien Wasserstoffatomen zu erklären ist. An diesem Verhalten ist auch von CARIO und J. FRANCK[1]) zum erstenmal dieser Vorgang erkannt worden, in welchem die Energiebilanz in erster Betrachtung auch der Reaktion vollkommen entspricht. Das Auftreten von Wasserstoffatomkonzentrationen in einer das thermodynamische Gleichgewicht bei Zimmertemperatur um viele Grössenordnungen übersteigenden Ausmass ist nicht mehr auffallend. Dies folgt aus den Beobachtungen von WOOD[2]) und aus den Messungen der Rekombination der Wasserstoffatome zu einer Molekel[3]).

Mit dieser Feststellung ist aber erst nur sehr wenig für die physikalische Seite des Elementarvorgangs gewonnen, welcher in seinen Einzelheiten ganz besonders einer weitgehenden Aufklärung zugänglich sein muss. Man erkannte nämlich sehr bald, dass bei den Messungen des Quecksilberspektrums in Gasentladungen z. B. Banden auftreten, welche nicht den Metallatomen, sondern einer Verbindung des Quecksilbers mit Wasserstoff von der Formel HgH entsprechen, wobei der Wasserstoff in ganz geringer Konzentration, in der beobachteten Entladungsröhre, vorerst nur zufällig vorhanden gewesen ist. Sobald man die Existenz einer solchen, sich anscheinend leicht bildenden, Verbindung nachgewiesen hat, kann man der Frage näher treten, inwieweit bei einer Belichtung des Systems Hg–H_2 auch Quecksilberhydrid auftreten wird. Diese Untersuchungen haben besonders eingehend GAVIOLA und WOOD[4]) ferner BEUTLER und RABINOWITSCH[5]) gemacht, wobei wir die vielen anderen diesbezüglichen Arbeiten nicht nennen, die ihr Augenmerk stärker auf die gesamte Reaktion[6]) $H_2 + Hg^{\times}$ z. B. der Resonanzfluorescenz richten. Übereinstimmend wird auch in diesen Untersuchungen das Auftreten von Quecksilberhydrid festgestellt.

Es bildet sich demnach das Quecksilberhydrid einmal im Entladungsgebiet einer Quecksilber und Wasserstoff enthaltenden GEISSLER-Röhre (HULTHÉN, COMPTON und TURNER), ferner auf dem eben angedeuteten Weg, also mit photochemisch angeregten Quecksilberatomen und Wasserstoff oder Wasserdampf (WOOD, SENFTLEBEN und

[1]) CARIO und J. FRANCK, Z. Physik **11**, 161. 1922. [2]) WOOD, Phil. Mag. (6) **42**, 729. 1921. [3]) SENFTLEBEN und RIECHEMEIER, Ann. Physik (5) **6**, 115. 1930; Physikal. Z. **31**, 960. 1931. H. v. WARTENBERG und G. SCHULZE, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 261. 1931. HAVLIČEK, Naturw. **18**, 531. 1930. [4]) GAVIOLA und WOOD, Phil. Mag. (7) **6**, 1191. 1928. [5]) BEUTLER und RABINOWITSCH, loc. cit. [6]) $Hg^{\times}$, $HgH^{\times}$ bedeutet im folgenden stets angeregter Zustand.

Rehren, Bates und Taylor). In heterogener Reaktion beobachtet man weiter eine Hydridbildung, wenn atomarer Wasserstoff über metallisches Quecksilber streicht (Bonhoeffer).

Das Quecksilberhydrid ist durch sein spektroskopisches Verhalten definiert. Obwohl die Kantenserie nicht bis zur Konvergenzstelle verfolgt werden kann, ist im Falle des Quecksilberhydrids die Konvergenzstelle aus den bekannten ersten vier Schwingungsquanten leicht, und, da sie rasch konvergieren, auch genau zu extrapolieren. Die Dissoziationsarbeit fand so Hulthén zu 0·369 Volt, wonach also das thermodynamische Gleichgewicht bei Zimmertemperatur, ganz auf der Seite des Quecksilberhydrids liegt. In den einzelnen Banden reissen die Rotationsterme plötzlich ab. Da der Normalzustand die kleinste Dissoziationsarbeit erfordert, so schreibt man das Abreissen der Rotationsterme der Instabilität der nichtschwingenden Quecksilberhydridmolekel zu. Inwieweit aber diese unangeregte Hydridmolekel bei den Reaktionen zwischen Quecksilber und Wasserstoff im Resonanzlicht beteiligt ist, darüber gehen die Meinungen auseinander.

Dies drückt sich vor allem in den Reaktionsschemata von Gaviola und Wood einerseits und Beutler und Rabinowitsch andererseits aus.

I. G. u. W.	II. B. u. R.
$Hg^{\times} + H_2 = Hg + 2H$	$Hg^{\times} + H_2 = HgH + H$
$Hg^{\times} + H = HgH^{\times}$	$HgH + Hg^{\times} = HgH^{\times} + Hg$
$HgH^{\times} = Hg + H + h\nu$	$HgH^{\times} = HgH + h\nu$

Der hervorstehendste Unterschied für den Chemiker ist der, dass Gaviola und Wood das unangeregte Quecksilberhydrid auf Grund seiner kurzen Lebensdauer für eine Reaktion ausschliessen, während Beutler und Rabinowitsch mit der unangeregten Molekel rechnen und ihr eine gewisse Lebensdauer nicht absprechen. Von der Grösse der Konzentrationen hängt es aber in erster Linie ab, inwieweit das Quecksilberhydrid bei chemischen Prozessen eine Rolle spielt.

Über die chemischen Eigenschaften des Quecksilberhydrids können wir vorerst noch gar nichts aussagen. Sie sind indessen in der Klärung der Frage enthalten, inwieweit der ganz ausserordentliche Einfluss des gasförmigen Quecksilbers auf Wasserstoff bei der Belichtung, also die beobachtete chemische Reaktionsfähigkeit, von einer Quecksilberhydridbildung abhängen könnte. So lässt der Ver-

lauf der Hydrierung der Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss der Resonanzstrahlung die Reaktionen zu

$$1.\ CnH_{2n} + HgH = CnH_{2n+1} + Hg$$
$$2.\ CnH_{2n+1} + HgH = CnH_{2n+2} + Hg$$ [1]).

An diesem Punkt knüpfen unsere Untersuchungen an, wobei wir allerdings, wie gleich bemerkt werden muss, nicht bei den relativ niedrigen Drucken dieselben durchführten, bei denen die genannten vier Forscher arbeiteten, sondern bei einem Gesamtdruck von etwa 1 Atm.[2]). Wir versuchen zu prüfen, ob in einem System, bestehend aus Quecksilberdampf und Wasserstoff bei der Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe, die Existenz von Quecksilberhydrid nachweisbar wird. Das Prinzip der angewendeten Methode war nun das folgende. Leitet man bei einer bestimmten Temperatur über metallisches Quecksilber Stickstoff, so wird die dem Dampfdruck des Quecksilbers entsprechende Menge Quecksilber übergeführt, belichtet man mit ultraviolettem Licht und leitet Wasserstoff darüber, so muss nun **mehr** Quecksilber übergeführt werden, sobald sich Quecksilberhydrid bildet. Neben der Überführung kommt dann noch die Reaktion $2\,Hg + H_2 = 2\,HgH$ dazu, und demzufolge wäre bei der gleichen Temperatur eine Zunahme der übergeführten Quecksilbermenge festzustellen. Zur Anwendung dieser Methode diente die folgende apparative Einrichtung, deren Skizze die Fig. 1 wiedergibt.

Die verwendete Quecksilberquarzlampe L war dieselbe, welche schon[3]) beschrieben worden ist, wo auch die Dimensionen derselben und die der beiden Bergkristallröhren r und r' angegeben ist. In der inneren Röhre r befand sich etwas metallisches Quecksilber. Der Wasserkühlung der Anordnung musste grosse Aufmerksamkeit gewidmet werden. Wasserleitungswasser tritt bei a in den 4 cm weiten und 50 cm langen Zylinder Z_1 ein, in welchem seine Temperatur durch ein Beckmann-Thermometer gemessen wird. Von Z_1 fliesst das Wasser in den Zwischenraum der beiden Quarzröhren r und r' und fällt dann durch mehrere Röhrchen in den Zylinder Z_2, wo dessen Temperatur ebenfalls durch ein zweites Beckmann-Thermometer gemessen wird. Es verlässt unten durch eine weite Röhre Z_3 und fällt in einen ähnlichen

---

[1]) Gleiche Betrachtung bei H. S. Taylor und H. J. Emeléus, J. Am. chem. Soc. **53**, 572. 1931. [2]) Bei Drucken um 1 Atm. wurden fast alle chemischen Reaktionen nach der Resonanzmethode ausgeführt. [3]) Klemenc und Patat, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 289. 1929.

sehr breiten Zylinder Z_3 (19 cm breit, 25 cm hoch) den es ebenfalls am Boden verlässt. In Z_3 befindet sich eine 6 cm breite, 22 cm lange Glasspirale *s*, in welcher das bereits Quecksilberdampf enthaltende Gas auf die Temperatur abgekühlt wird, bei welcher sich das Quecksilber in der Quecksilberquarzdampflampe *L* befindet. Reiner Wasserstoff oder die Mischung Wasserstoff—Stickstoff wird den Stahlflaschen *H* bzw. *N* entnommen. Das Gas tritt dann zuerst in die 60 cm lange Platinasbest enthaltende Glasröhre ein, die elektrisch auf 180° geheizt wird. Hier werden die geringen

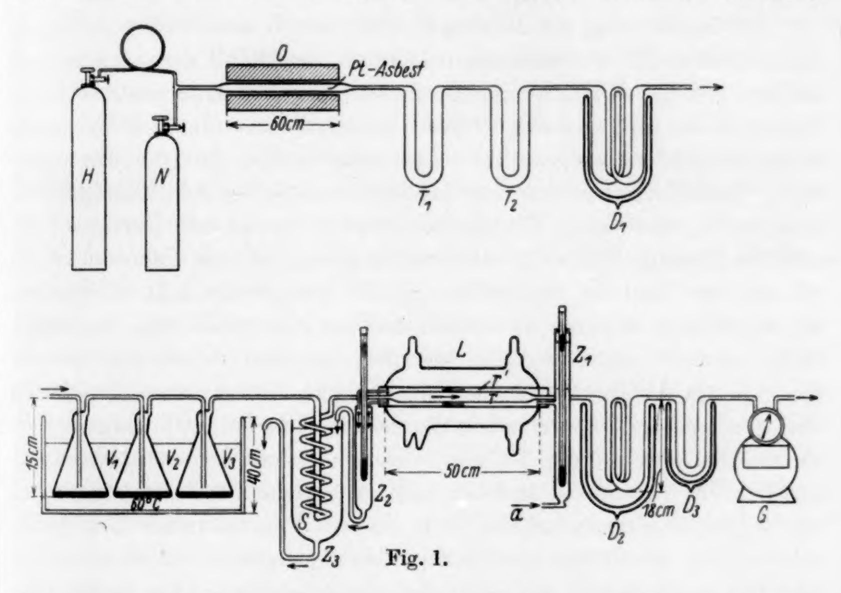


Fig. 1.

Spuren Sauerstoff zu Wasser verbrannt. T_1 und T_2 sind Chlorcalciumröhren bzw. Röhren mit festem Kaliumhydroxyd, die teilweise dicke Schichten Watte enthalten. In Dewar-Gefäss D_1 wird mit flüssiger Luft dem Gas, welches hier ein Schlangenrohr passiert, der letzte Rest von Feuchtigkeit und grösstenteils noch andere kondensierbare Verunreinigungen weggenommen. Dann kommt das Gas in die am Boden Quecksilber enthaltenden Vorsättiger V_1, V_2, V_3. Diese befinden sich in einem auf 60° geheizten Wasserthermostaten.

Das Quecksilber, welches bei der Temperatur, den die Beckmann-Thermometer anzeigen, durch das Gas mitgeführt wird, gelangt dann in U-Röhren, welche sich in den beiden Dewar-Gefässen D_2 und D_3 befinden, mit flüssiger Luft zur Ausfrierung. Die für die Auswertung

der Ergebnisse notwendige Kenntnis der durchgesandten Gasmenge gibt die geprüfte Gasuhr G an, durch welche erstere, vor dem Verlassen der Apparatur, hindurchtreten muss.

Die Stärke der Wasserkühlung war so bemessen, dass der Temperaturunterschied möglichst klein zwischen den Thermometern in Z_1 und Z_2 (etwa 0·4° C) betrug. Der Unterschied in Z_3 und Z_2 betrug etwa 0·2° C. Die Angabe im letzten (Z_2) ist als Versuchstemperatur angesehen worden. Dieser Temperaturunterschied muss bei allen Versuchen gleich aufrecht erhalten werden.

Die Entfernung der letzten Spuren von Wasser und von organischen Stoffen (Öl, Fette aus dem Gasinhalt der Stahlflasche stammend) ist von grösster Wichtigkeit. Im Reaktionsgefäss tritt sonst lebhafte Reaktion ein und das ausgefrorene Quecksilber ist durch diese Reaktionsprodukte so verunreinigt, dass eine exakte Analyse unmöglich wird. Daher schalten wir vor das Reaktionsgefäss ein Schlangenrohr mit grosser wirksamer Oberfläche, welches in das mit flüssiger Luft gefüllte Dewar-Gefäss D_1 tauchte. Es gelang so, das Gas weitgehend zu trocknen und die organischen Stoffe auszufrieren. In Versuchen, die mit Stickstoff gemacht worden sind, welcher noch etwa 1% Sauerstoff enthielt, ergaben Blindversuche, bei der Belichtung viel zu niedrige Quecksilbertensionen. Die Ursache liegt in einer Oxydation des Quecksilbers, die wir schon einmal erwähnt haben[1]). In den Versuchen Nr. 4 und 6 der Tabelle sind zwei solche Beobachtungen angegeben. Aus diesem Grunde sind Blindversuche mit Belichtung, nicht nur an gewöhnlichem hergestelltem Stickstoff, sondern auch an einem solchen von wesentlich niedrigerem Sauerstoffgehalt, unzuverlässlich.

Die angewendete Lampe ist äusserst wirksam. Es werden pro Sekunde etwa 10^{18} bis 10^{19} Quanten ausgesendet. In den hier beschriebenen Versuchen brannte die Lampe konstant mit 10 Amp. Die aufgewendete Leistung war etwa 300 Watt. Die Lampe wurde aussen durch zwei kräftige elektrisch betriebene Schmiedegebläse gekühlt, welche gegen die Elektroden gerichtet waren. In Versuchen, in welchen mit kleinen Wasserstoffpartialdrucken gearbeitet worden ist, wurde dem Stickstoff durch eine Kupferkapillare, welche stark zusammengepresst war, Wasserstoff zugeführt. Es betrug das Verhältnis Stickstoff : Wasserstoff durchschnittlich etwa 50000 : 100, dies entspricht einem Wasserstoffpartialdruck $p_{H_2} = 1·5$ mm Hg.

---

[1]) Klemenc und Patat, Z. physikal. Ch. (A) **149**, **460**. **1930**.

Für die Experimente bedurften wir einen sehr reinen komprimierten Stickstoff von möglichst niedrigen Sauerstoffgehalt, da sonst die ganze Einstellung wesentlich komplizierter wäre. In liebenswürdigster Weise hat uns Herr Dr. F. POLLITZER durch die Gesellschaft für Linde-Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, einen solchen herstellen lassen. Wir erlauben uns den Dank dafür auch an dieser Stelle zum Ausdruck zu bringen. Den Sauerstoffgehalt haben wir colorimetrisch mit Pyrogallol[1]) festgestellt und rund zu 0,01% gefunden (Grenze der theoretischen Empfindlichkeit).

Die mitgeführte Menge des Quecksilbers wird, wie schon angegeben, in den U-Röhren, welche in die DEWAR-Gefässe D_2 und D_3 tauchen, mit flüssiger Luft ausgefroren. Mit 250 Liter Gas werden etwa 0·0008 g Quecksilber mitgenommen. Eine so kleine Menge lässt sich natürlich nur auf mikrochemischem Wege quantitativ bestimmen. Wir haben deshalb zuerst in besonderen Versuchen die Methode einer solchen Bestimmung ausprobiert und den Weg betreten, den STOCK und HELLER[2]) angeben. Dieser aber erwies sich in unseren Händen wenigstens ungangbar, und der eine von uns (PATAT) wird in der Zeitschrift für Mikrochemie die Methode beschreiben, mit der es uns gelang Quecksilbermengen von der angegebenen Grössenordnung sicher zu bestimmen. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 1\%$. Die Streuung der Werte in unseren Versuchen ist grösser, der Fehler beträgt hier etwa $\pm 5\%$, und ist auf die Temperaturschwankungen und ferner darauf zurückzuführen, dass immer noch geringste Spuren Sauerstoff und organische Stoffe zur Reaktion gelangen und so bei der Aufarbeitung des ausgefrorenen Quecksilbers stören.

Kennt man das Gewicht des mitgeführten Quecksilbers, so erhält man nach der Gleichung

$$p_{Hg} = \frac{RT \cdot g \cdot 760}{m \cdot v}$$

den Dampfdruck p_{Hg} des Quecksilbers bei der betreffenden Temperatur in Millimeter Hg.

g = Gewicht des übergeführten Quecksilbers in Milligramm,
m = Millimolgewicht des Quecksilbers,

---

[1]) Im Prinzip nach: O. PFEIFER, Gas- und Wasserfach, S. 354. 1897. ENGLER und HÖFER, Erdöl, Bd. IV, S. 428. 1930. [2]) A. STOCK und R. HELLER, Z. angew. Ch. **39**, 466. 1926. A. STOCK und W. ZIMMERMANN, Monatsh. Ch. **53/54**, 787. 1929.

v = Volumen des durchgesandten Gases in Litern,
T = absolute Temperatur des Wassers in der Gasuhr G,
R = Gaskonstante.

In der folgenden Tabelle sind die ergänzenden Bemerkungen und die quantitativen Versuchsergebnisse zusammengestellt. Man findet hier auch Versuche, die mit reinem Stickstoff belichtet und unbelichtet gemacht worden sind. Sie hatten den Zweck einmal zu zeigen, dass die angegebene Anordnung die Quecksilberdampfdrucke richtig wiedergibt, ferner aber war zu sehen, ob die intensive Lichteinstrahlung, in ihrer Wärmewirkung durch die Wasserkühlung, hinreichend aufgehoben werden kann.

Vers.-Nr.	Sättig.-temperatur T_{abs} (± 0·05)	Gas	Strömungsgeschwind. Lit./Stdn.	Vers.-dauer Stdn.	Gasmenge durchgesandt Liter	Übergeführte Menge Hg in mg[1]	p_{Hg} mm Hg	Bemerkun[g] u. Zeichen in der Figur
1	280·05	N_2	50	3	150	0·567	0·000342	unbelichtet ○
2	280·05	N_2	50	2¾	138·5	0·359	0·000359	unbelichtet ○
4	280·05	N_2	50	5	250	0·233	0·0000845	belichtet
6	280·2	N_2	50	5	250	0·233	0·0000845	belichtet
7	280·2	H_2	50	5	250	0·977	0·000354	belichtet ō
8	280·8	H_2	60	4	240	0·967	0·000364	belichtet ×
9	280·8	H_2	40	5	200	0·777	0·000361	belichtet △
10	281·9	Stickstoff p_{H_2} = 1·3 mm Hg	60	4	240	1·125	0·000425	belichtet □
12	282·9	Stickstoff p_{H_2} = 2·2 mm Hg	40	5	200	1·133	0·000512	belichtet +
13	282·9	Stickstoff p_{H_2} = 1·5 mm Hg	60	3	180	0·957	0·000481	belichtet □

Trägt man die gefundenen Werte $\log p$ gegen $\frac{1}{T}$ auf, so erhält man die in der Fig. 2 erhaltenen Punkte. In derselben ist die voll ausgezogene Kurve die Dampfdruckkurve des Quecksilbers, welche

[1]) Mittelwerte aus zwei bis drei Analysen.

wir den International Critical Tables entnehmen, die gestrichelte Kurve stellt die von STOCK[1]) gemessenen Werte dar.

Aus diesem im grossen Massstab gezeichneten Bild sieht man, dass prinzipiell wichtige Ergebnisse, dass die gefundenen Drucke des metallischen flüssigen Quecksilbers innerhalb der Wasserstoffpartialdrucke $p_{H_2} = 760$ bis $p_{H_2} = 1{\cdot}5$ mm *Hg* bei der intensiven Einstrahlung von ultraviolettem Licht die gleichen bleiben, wie in dem belichteten oder unbelichteten ganz inertem Gase Stickstoff. Es folgt daraus, entsprechend den Bedingungen unserer Versuche, dass im System Hg–H_2 unter dem Einfluss der Einstrahlung der Resonanzlinie 2536 Å, innerhalb der Genauigkeitsgrenze von etwa 5%, keine Quecksilberhydridbildung zu beobachten ist.

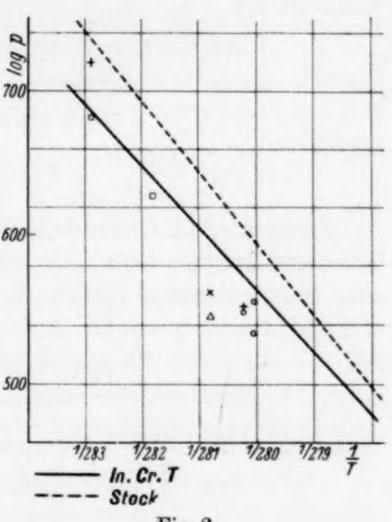


Fig. 2.

In dem Reaktionsschema von BEUTLER und RABINOWITSCH sieht man das Vorkommen zweier Folgereaktionen. Nach diesem muss sowohl dem Quecksilberhydrid als auch dem angeregten Quecksilberhydrid eine endliche Konzentration zukommen. Wie gross dieselbe ist hängt von den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten ab. Jedenfalls muss die momentane Konzentration { } (Konzentration in einem unendlich kleinen Zeitabschnitt *dt* betrachtet) des unangeregten Hydrides grösser sein als die des angeregten, und zwar ist dieser Unterschied

$$\{HgH\} - \{HgH'\} = K'[Hg^{\times}][H_2]\,dt.$$

Es kommt demnach auf das Experiment an, welches zeigen kann, ob Hydridbildung zu beobachten ist oder nicht.

Da nun gefunden wird, wie minimal die Hydridbildung ist, $p_{HgH} \lesseqgtr 25 \cdot 10^{-6}$ mm *Hg*, muss man weiter auf eine sehr rasche Zersetzung beider Formen des Quecksilberhydrids schliessen, deren Mechanismus eine Angelegenheit der Molekel selbst ist.

[1]) STOCK, loc. cit.

Daraus können wir weiter folgern, dass das Quecksilberhydrid bei photochemischen Reaktionen (Resonanzmethode) keine wesentliche Rolle spielen kann. Nach dem Schema von BEUTLER und RABINOWITSCH müsste man auch bei höheren Drucken, sofern Stickstoff als ein umlagerndes Gas zugegen ist, Hydridbildung erwarten. Da einige unserer Versuche (Nr. 10, 12 und 13) auch bei niedrigen Wasserstofftensionen ausgeführt worden sind, entsprechen sie diesbezüglich weitgehend den Bildungsbedingungen, wie sie GAVIOLA und WOOD hatten, die bei Wasserstoffdrucken kleiner als 10^{-3} mm *Hg* Hydridbildung beobachteten.

Man kann aus den gewonnenen Daten die Halbwertszeit für die Zersetzung des Quecksilberhydrids grössenordnungsmässig finden. Die Bildung und Zersetzung des Hydrids fassen wir in der Gleichung zusammen:

$$\frac{d[HgH]}{dt} = k_1[Hg^{\times}][H_2] - k'[HgH].$$

Leitet man eine Gasmischung Quecksilber + Wasserstoff durch die belichtete Röhre, so wird sich während der Reaktionszeit t (in Sekunden) eine bestimmte Menge HgH bilden, die wir in den gekühlten U-Röhren auffangen. Die Konzentration des gebildeten Hydrids ist von der möglichen Gleichgewichtskonzentration sicher sehr weit entfernt. Die einzelnen diesbezüglichen hohen Partialdrucke ändern sich deshalb nicht merklich, und wir haben dann die Beziehung

$$k_1[Hg^{\times}][H_2]t - k'[HgH]t = [HgH] = \frac{\Delta[HgH]}{\Delta t}\,t,$$

wenn wir annehmen, dass der Zerfall des Quecksilberhydrids monomolekular ist, was kaum zweifelhaft sein kann. Man findet dann

$$k' = \frac{k_1[Hg^{\times}][H_2]}{[HgH]} - \frac{1}{t}\ ^{1)}.$$

In dieser Gleichung können wir die Geschwindigkeit der Bildung des Quecksilberhydrids aus der Kenntnis der Stosszahl zwischen Hg und H_2 direkt berechnen. Es ist

$$k' = \frac{N\,2\sigma^2\sqrt{2\pi RT\frac{m_{Hg^{\times}} + m_{H_2}}{m_{Hg^{\times}}\cdot m_{H_2}}}\cdot e^{-\frac{q}{RT}}[Hg^{\times}][H_2]}{[HgH]}.$$

---

[1]) $\frac{1}{t}$ kann gegen den ersten Ausdruck weggelassen werden. Es führt natürlich eine Integration der obigen Gleichung zu demselben Ergebnis.

N = LOSCHMIDTsche Zahl, σ = Summe der Radien. Der Radius einer angeregten Hg-Molekel ist grösser als der gewöhnliche gaskinetische[1]. $m_{Hg^{\times}}$, m_{H_2} = Molekulargewichte von Quecksilber bzw. Wasserstoff. $T = 273 + 8° = 281$. $[Hg^{\times}]$, $[H_2]$ = Molkonzentrationen/cm³, und zwar setzen wir $[Hg^{\times}]$ der Konzentration, welcher der Tension des metallischen Quecksilbers bei etwa 8° C entspricht:

$$[H_2] = \frac{1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}}{760 \cdot R \cdot 291}, \quad [Hg^{\times}] = \frac{5 \cdot 10^{-7}}{760 \cdot R \cdot 291}.$$

R = Gaskonstante in Literatm., unter der Wurzel im absoluten Masssystem $[HgH]$ bedeutet die Konzentration (Mol/cm³) des „gefundenen" Hydrids. Nachdem unsere Belichtungsversuche eine Fehlergrenze von etwa ±5% bei der Quecksilberbestimmung zulassen, so kann die Konzentration des Hydrids noch

$$[HgH] \leq \frac{25 \cdot 10^{-9}}{760 \cdot R \cdot 291}$$

sein.

q bedeutet die Aktivierungswärme, die wir entsprechend vielfachen Ansichten über die Natur der in Frage stehenden Reaktionstype Null setzen[2].

Man findet (Zeit in Sekunden, Mol/cm³)

$$k' = 1{\cdot}3 \cdot 10^{11}.$$

Daraus ergibt sich für die Zersetzung des Quecksilberhydrids die Halbwertzeit zu mindestens 10^{-10} Sekunden. In dieser Zeit also m i n d e s t e n s fällt eine gegebene Konzentration des Quecksilberhydrids auf die Hälfte des Anfangswertes.

Dieses Ergebnis führt weiter zu einer notwendigen Folgerung. In 1 Sekunde entsteht, aus der Stosszahl berechnet, eine Quecksilberhydridkonzentration von 10^{-4} Mol/cm³. Wir nehmen diesen Wert als den an, den die Quecksilberhydridkonzentration zur Zeit $t = 0$ besitzt. Diese wird, da sich das Hydrid nach dem Gesetz für eine monomolekulare Reaktion zersetzen wird, in der Zeit t auf die Konzentration x fallen. Beide Grössen hängen durch die Beziehung zusammen

$$\ln \frac{10^{-4}}{x} = 10^{11} t$$

oder

$$x \simeq 10^{-(10^{11} t)}.$$

---

[1] H. A. STUART, Z. Physik **32**, 268. 1925. [2] Siehe jedoch KISTIAKOWSKY und MILLINGTON, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 155. 1931.

Nehmen wir für $t = 10^{-10}$ so ist $x = 10^{-10}$. Dies wäre eine Konzentration des Hydrids, dessen spektroskopischer Nachweis im besonders günstigen Falle noch möglich sein könnte. Schon bei einer Zeit $t = 10^{-8}$ wird $x = 10^{-1000}$ also unter jeder spektroskopischen Nachweisbarkeit. Es ergibt sich daraus, dass für die Dauer des Zustands der Hydridmolekel die zur Emission der sie charakterisierenden Spektren eine Zeit von etwa 10^{-9} bis 10^{-10} genügen müsste[1]). In allen anderen, grössere Zeiträume beanspruchenden Reaktionen ist die Hydridkonzentration, unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen, verschwindend gering. Die sich ergebenden Zeiten, welche plausiblen x-Werten entsprechen, stehen grössenordnungsmässig im Einklang mit der Zeit, welche mindestens der Rotationsperiode einer Molekel zuzuschreiben sein dürfte. Diesem Ergebnis fügt sich das von Gaviola und Wood angegebene Schema vollkommen, hingegen nicht das, welches von Beutler und Rabinowitsch vorgeschlagen worden ist.

Mit dieser Feststellung scheint uns aber die Frage einer Hydridbildung auf Grund unserer Versuche doch noch nicht eindeutig gelöst. Betrachtet man das Tensionsgleichgewicht über der Quecksilberoberfläche, so werden in bestimmter Zeit ebensoviel Quecksilberatome verdampfen wie sich kondensieren. Nur wenn das gebildete Quecksilberhydrid an der Oberfläche nicht zerfällt, kann mehr Quecksilber übergeführt werden. Es ist aber denkbar, dass auch bei grosser intermediärer Bildung von Quecksilberhydrid jede auf die Oberfläche treffende Quecksilberhydridmolekel zerfällt, und ihr Nachweis nach unserer hier beschriebenen Methode nicht gelingen kann. Zwar beobachtet z. B. Bonhoeffer auch dann Bildung von Quecksilberhydrid, wenn atomarer Wasserstoff über metallisches Quecksilber streicht.

Wie weit dieser Erwägung für das behandelte Problem von Bedeutung sein kann ist schwer zu sagen, und es werden darüber erst im Gange befindliche Untersuchungen vielleicht Aufschluss geben können.

Lassen wir diese letzten Bemerkungen abseits, so geben uns vorliegende Untersuchungen auch die Grundlage zur Entwicklung eines bestimmten Bildes über das Verhalten des Systems Quecksilber–Wasserstoff, unter dem Einfluss der Resonnanzlinie 2536 Å. Es sind demnach die beobachteten Reaktionen in diesem auf die des atomaren

[1]) Da k' noch etwas höher sein kann, stellen diese Zahlen Höchstwerte dar.

Wasserstoffs zurückzuführen, und solche mit Quecksilberhydrid können in keiner experimentell nachweisbaren Menge eine Rolle spielen. Es wird demnach z. B. die Hydrierung eines Kohlenwasserstoffs

$$CnH_{2n} + H \rightarrow CnH_{2n+1}$$
$$CnH_{2n+1} + H \rightarrow CnH_{2n+2}$$

im Zweierstoss verlaufen. Da schon bei der Bildung dreiatomiger Molekel nach M. VOLMER[1]) ein Dreierstoss nicht mehr notwendig, so ist dies bei den höheratomigen Molekeln ebenfalls zu erwarten, und dieser nun als notwendig erkannte Hydrierungsvorgang scheint uns daher noch besonders verständlich und ergänzt VOLMERs Formulierung.

Zusammenfassend

ist zu sagen, dass chemisch das Quecksilberhydrid in der beschriebenen Versuchsanordnung höchstens eine Tension $25 \cdot 10^{-6}$ mm Hg haben kann. Die Konstante k' für den monomolekularen Zerfall muss von der Grössenordnung $k' = 10^{11}$ sein (Sekunden, Mole/cm³), womit eine Reihe von Elementarprozessen in diesem System, die Zeitperioden grösser als etwa 10^{-9} Sekunden brauchen, ausscheiden. Weiters sind alle Reaktionen des Systems Hg—H_2, welche sich unter dem Einfluss der Resonanzstrahlung abspielen, auf die des atomaren Wasserstoffs zurückzuführen.

---

[1]) M. VOLMER, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 299. 1931.

Wien, I. Chem. Laboratorium der Universität, Anorg. Abteilung.

Die Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen und ihre Interpretation durch Raumbeanspruchung.

Von

R. Eisenschitz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Eingegangen am 23. 10. 31.)

Während nach der Einsteinschen Theorie die Viscosität verdünnter Suspensionen nur vom Gesamtvolumen der suspendierten Phase abhängt und von der Teilchengrösse unabhängig ist, hat das Experiment ergeben, dass in Lösungen von Paraffin-Kohlenwasserstoffen und in Kolloiden mit langgestreckten Teilchen die Viscosität von der Teilchengrösse abhängig ist. Aus dieser Diskrepanz hat man den Schluss gezogen, dass die gelösten Moleküle bzw. Kolloidteilchen einen grösseren Raum beanspruchen als ihr eigenes Volumen, sei es infolge ihrer Wärmebewegung, sei es infolge Solvatation. Um diesen Schluss zu prüfen, wird im folgenden eine theoretische Berechnung der Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen durchgeführt. Der Rechnung sind dieselben Voraussetzungen zugrunde gelegt wie der Einsteinschen Theorie; nur für die Form der Kolloidteilchen wird an Stelle der Kugel das langgestreckte Ellipsoid vorausgesetzt; dabei beanspruchen die suspendierten Teilchen nur den Raum ihres eigenen Volumens. Es ergibt sich, dass die Viscosität sowohl von der Konzentration wie von der Teilchengrösse abhängt. Die theoretische Formel ist mit den Messungen von Staudinger und Nodzu an bekannten Paraffinkohlenwasserstoffen im Einklang. Aus dieser Übereinstimmung folgt, dass der experimentelle Befund nicht als Beweis für eine erhöhte Raumbeanspruchung der gelösten Substanz angesehen werden kann.

1. Problemstellung.

Die theoretische Grundlage für die Berechnung der Viscosität von Kolloiden bildet die Theorie von Einstein[1]). Er legt seiner Theorie eine Suspension starrer kugelförmiger Körperchen in einer zähen Flüssigkeit zugrunde, über die er folgende zwei Voraussetzungen macht: 1. Es treten keinerlei Kräfte zwischen den suspendierten Kugeln und den Molekülen des Lösungsmittels oder zwischen den suspendierten Kugeln untereinander auf. 2. Die Kugeln sind gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels so gross, dass man von der Molekülstruktur der Flüssigkeit und von der Brownschen Bewegung der Teilchen absehen kann. Die zweite Voraussetzung ermöglicht es, die Flüssigkeit als Kontinuum zu behandeln und ihre Bewegung nach

[1]) Einstein, Ann. Physik **19**, 289. 1905. **34**, 591. 1911.

den gewöhnlichen Methoden der Hydrodynamik zu berechnen. Als Ergebnis der Theorie erscheint die bekannte Formel

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2{\cdot}5 \frac{v}{V}. \tag{1}$$

Hierin bedeuten η und η_0 die Viscosität der Suspension und des Lösungsmittels, v das Gesamtvolumen der suspendierten Kugeln, V das Volumen der Suspension. Die Formel (1) gilt sowohl für reine Deformationsbewegung[1]) als auch für laminare Strömung.

Es ergibt sich also, dass die Viscosität nur vom Gesamtvolumen der suspendierten Phase, aber nicht von der Teilchengrösse abhängt.

Nun ist es bekannt, dass die Viscosität von Kolloiden gleicher Volumenkonzentration keineswegs immer die gleiche ist, sondern wesentlich von der Natur der suspendierten Substanz abhängt. Quantitativ ist eine Messungsreihe der Viscosität bei laminarer Strömung besonders aufschlussreich, die an verdünnten Lösungen hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe durchgeführt wurde[2]). Dabei war die chemische Konstitution der Kohlenwasserstoffe einwandfrei bekannt. Ihr Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung bestimmt. Es ergibt sich, dass in dem untersuchten Bereich die „spezifische Viscosität“ $\frac{\eta}{\eta_0} - 1$ bei gleicher Konzentration dem Molekulargewicht proportional ist, während sie nach der EINSTEINschen Formel vom Molekulargewicht unabhängig und in allen Lösungen gleich sein müsste. Formelmässig drückt sich dieses Ergebnis aus durch:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}\, c\, M, \tag{2}$$

worin c die Konzentration, gemessen in Mol $C_6/100\,\text{cm}^3$ und M das Molekulargewicht bedeuten. Eine andere Untersuchung in dieser Richtung stammt von H. FIKENTSCHER und H. MARK[3]). Sie messen die Viscosität von Kautschuk- und Nitrocelluloselösungen und folgern aus ihren Versuchen, dass die „spezifische Viscosität“ innerhalb einer polymer-homologen Reihe etwa dem Quadrat des Molekulargewichts

---

[1]) Unter reiner Deformationsbewegung ist eine Bewegung zu verstehen, bei welcher eine aus der Flüssigkeit geschnitten gedachte Kugel in ein immer stärker gestrecktes Ellipsoid übergeht, dessen Achsen im Raum fest stehen bleiben. Die formelmässige Beschreibung dieser Bewegung wird später in Gleichung (3) gegeben.
[2]) H. STAUDINGER und W. NODZU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 721. 1930. [3]) H. FIKENTSCHER und H. MARK, Koll. Z. **49**, 135. 1929.

proportional ist. Da die Teilchengrössen nicht direkt bestimmt werden konnten, wird der Beweis für diesen Schluss noch erbracht werden müssen.

Dieses Tatsachenmaterial hat zu der Ansicht geführt, dass die Kolloidteilchen einen grösseren Raum beanspruchen als ihre Teilchengrösse. Staudinger und Heuer[1]) nehmen an, dass die langgestreckten Teilchen infolge ihrer Wärmebewegung im Mittel den Raum eines flachen Zylinders erfüllen, dessen Durchmesser gleich der Kettenlänge ist. Fikentscher und Mark sind der Ansicht, dass sich die Teilchen mit einer Solvathülle umgeben, die innerhalb einer polymer-homologen Reihe die Gestalt einer Serie ähnlicher Ellipsoide hat. In beiden Theorien wird angenommen, dass das vergrösserte Volumen (Zylinder bzw. Ellipsoid) die Viscosität in gleicher Weise beeinflusst, wie eine Kugel gleichen Volumens nach der Einsteinschen Theorie. Gegen diese Schlussweise besteht der Einwand, dass die Einsteinsche Formel, die für suspendierte Kugeln abgeleitet wurde, nicht ohne weiteres auf solche Suspensionen angewendet werden darf, in welchen die Teilchen extrem langgestreckte Form haben. Wenn man das einfache, von Einstein behandelte Modell einer Suspension verlassen und zu komplizierteren, der Wirklichkeit besser angepassten Modellen übergehen will, müssen vielmehr die einzelnen Voraussetzungen schrittweise variiert werden. Man muss erst die Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen berechnen, bevor man entscheiden kann, wie sie durch Solvatation oder Wärmebewegung beeinflusst wird.

Das erste Problem ist von G. B. Jeffery[2]) behandelt worden. Er legt seiner Untersuchung eine Suspension von Ellipsoiden zugrunde. Die anderen Voraussetzungen Einsteins werden beibehalten. Dementsprechend wird die Flüssigkeitsströmung auch hier nach der Kontinuumtheorie berechnet. Man geht dabei von einer Flüssigkeitsbewegung aus, die in grosser Entfernung vom Teilchen als bekannt vorausgesetzt wird, und hat das hydrodynamische Problem der Berechnung der Flüssigkeitsbewegung in der Nähe des Teilchens zu lösen. Man beschränkt sich dabei wie üblich auf langsame Bewegungen. Damit wird die zur Durchführung der Rechnung notwendige Voraussetzung begründet, dass die Trägheitskräfte neben den Reibungskräften ver-

[1]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 322. 1930.

[2]) G. B. Jeffery, Pr. Roy. Soc. **102**, 161. 1922, im folgenden mit loc. cit. bezeichnet.

nachlässigt werden dürfen. Als Lösungen des hydrodynamischen Problems ergeben sich Differentialgleichungen für die Bewegung des Ellipsoids in Abhängigkeit von der Bewegung der Flüssigkeit. Ferner wird eine Lösung dieser Differentialgleichungen für den Fall einer fern vom Teilchen ebenen laminaren stationären Strömung gegeben. Die Bewegung des Ellipsoids und sein Beitrag zur Viscosität sind dann im Mittel zeitunabhängig; sie hängen von der Form des Ellipsoids ab und von seiner Orientierung zu einem beliebigen Zeitpunkt, etwa zu Beginn der Bewegung. Über diese Anfangsorientierung liefert die Theorie keine Aussage, sondern lässt sie offen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass unter dem Einfluss der Trägheitskräfte die mittlere Bewegung des Ellipsoids solange instationär ist, bis es eine bestimmte Orientierung angenommen hat, die dann die Bedeutung der Anfangsorientierung der im Mittel stationären Bewegung hat. Da aber die Trägheitskräfte in der Rechnung vernachlässigt wurden, ist es nun nicht möglich anzugeben, welche von den nach der Näherungsrechnung zulässigen Bewegungsformen in Strenge mechanisch stabil ist. Deshalb verzichtet JEFFERY darauf, eine Berechnung der Viscosität explicite durchzuführen.

Es ist nun Gegenstand der vorliegenden Arbeit, diese Lücke auszufüllen. Wegen der Vernachlässigung der Trägheitskräfte hat die Theorie von JEFFERY zwar nur einen beschränkten Gültigkeitsbereich, man ist aber grundsätzlich immer in der Lage, diesen Bereich festzulegen; innerhalb dieses Gültigkeitsbereichs liefert die Theorie einen Zusammenhang zwischen Teilchengrösse und Viscosität, der frei von allen speziellen Annahmen ist, und nur auf nachprüfbaren allgemeinen Voraussetzungen beruht. Diese Theorie soll verwendet werden, um zu prüfen, ob die beobachteten Widersprüche gegen die EINSTEINsche Viscositätsformel den Schluss auf erhöhte Raumbeanspruchung der Moleküle rechtfertigen.

2. Durchführung der Theorie.

In dem Viscosimeter wird die zu untersuchende Flüssigkeit einer Bewegung unterworfen, deren Geschwindigkeit in einem raumfesten Koordinatensystem x', y' z' durch die Komponenten u', v', w' gekennzeichnet ist, die selbst Funktionen von x', y', z' sind. Die Geschwindigkeitsverteilung im reinen Suspensionsmittel (u_0', v_0', w_0') wird als bekannt vorausgesetzt. Die Geschwindigkeitsverteilung in der Suspension stimmt mit der im reinen Lösungsmittel annähernd überein,

nur in der Nähe der suspendierten Teilchen ist sie erheblich gestört; diese Störung äussert sich in der Beobachtung dadurch, dass pro Zeiteinheit eine andere Wärmemenge entwickelt wird, obwohl die Geschwindigkeitsverteilung fern von den suspendierten Teilchen — also praktisch scheinbar überall — gleich geblieben ist. Die Berechnung der Viscositätsänderung geschieht derart, dass man die Wärmeleistung einmal in der reinen Flüssigkeit, das andere Mal in der Suspension bei „gleichem" Bewegungszustand berechnet; die Differenz definiert in einfacher Weise die Änderung des Reibungskoeffizienten.

Als suspendierte Teilchen werden langgestreckte Rotationsellipsoide mit den Halbachsen a und b ($a \gg b$) angenommen. Als ungestörte Bewegung betrachten wir die reine Deformationsbewegung und die ebene laminare Strömung. In beiden Fällen können die Differentialgleichungen der Bewegung des Ellipsoids gelöst werden.

a) Deformationsbewegung.

Die reine Deformationsbewegung ist durch folgende Geschwindigkeitsverteilung gegeben:

$$\begin{aligned} u_0' &= \mathfrak{A}'x' + \mathfrak{H}'y' + \mathfrak{G}'z' \\ v_0' &= \mathfrak{H}'x' + \mathfrak{B}'y' + \mathfrak{F}'z' \\ w_0' &= \mathfrak{G}'x' + \mathfrak{F}'y' + \mathfrak{C}'z'. \end{aligned} \tag{3}$$

$\mathfrak{A}' \ldots \mathfrak{H}'$ sind die Komponenten der Deformationsgeschwindigkeit in einem raumfesten Koordinatensystem.

Aus der allgemeinen Berechnung des Drehmoments der Reibung auf ein Ellipsoid[1]) kann man schliessen, dass alle Ellipsoide bei einer reinen Deformationsbewegung so orientiert werden, dass ihre Achsen in Richtung der Hauptachsen der Deformationsgeschwindigkeit stehen. Bezieht man die Bewegung auf ein Koordinatensystem x, y, z, das mit den Ellipsoidachsen zusammenfällt[3]), so ist deshalb die Geschwindigkeitsverteilung fern vom Ellipsoid gegeben durch

$$\begin{aligned} u_0 &= \mathfrak{A}x, \\ v_0 &= \mathfrak{B}y, \\ w_0 &= \mathfrak{C}z. \end{aligned}$$

Die Differenz der Wärmeleistung in Suspension und reiner Flüssigkeit ist dann[2]) für jedes Ellipsoid

$$\Delta W = \frac{16\pi}{3}\eta_0 \left\{ \frac{a_0''}{2b^2 \alpha_0' \beta_0''} \mathfrak{A}^2 + \frac{\mathfrak{B}^2 + \mathfrak{C}^2}{2b^2 \alpha_0'} \right\}.$$

---

[1]) Loc. cit., Gleichung (36). [2]) Loc. cit., Gleichung (60). [3]) Die x-Achse ist die Rotationsachse.

Hierin sind α_0', β_0', α_0'', β_0'' bekannte Funktionen[1]) von a und b, deren Grenzwerte für $a \gg b$ sich zu:

$$\begin{aligned} \alpha_0' &= \frac{1}{2ab^4} & \beta_0' &= \frac{1}{a^3 b^2} \\ \alpha_0'' &= \frac{1}{2ab^2} & \beta_0'' &= \frac{2}{a^3}\ln\frac{2a}{b}\,. \end{aligned} \tag{4}$$

errechnen.

Sind im Volumen V n Ellipsoide suspendiert, so beträgt ihr Gesamtvolumen v:

$$v = n\frac{4\pi}{3}ab^2,$$

und die Differenz der Wärmeleistung pro Volumeneinheit ist:

$$Q - Q_0 = 2\eta_0 \frac{v}{V}\left[\frac{a^2}{2b^2 \ln\frac{2a}{b}}\mathfrak{A}^2 + 2\mathfrak{B}^2 + 2\mathfrak{C}^2\right]. \tag{5}$$

Man erkennt, dass die Suspension anisotrop ist, da die einzelnen Komponenten der Deformationsgeschwindigkeit verschiedene Beiträge zur Wärmeleistung liefern. Trotzdem kann man die Viscosität der Suspension durch eine Materialkonstante kennzeichnen, wenn man bei einer speziellen Beanspruchungsart nach der Viscosität einer isotropen Vergleichsflüssigkeit fragt, die dieselbe Wärmeleistung liefert. Als spezielle Beanspruchung wählen wir die um die Rotationsachse des Ellipsoids symmetrische Deformationsbewegung. Dann ist[2])

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{C} = -\frac{1}{2}\mathfrak{A}$$

und

$$Q - Q_0 = 2\eta_0 \frac{v}{V}\left[\frac{a^2}{2b^2 \ln\frac{2a}{b}} + 1\right],$$

das zweite Glied der rechten Seite wird wegen $\frac{a}{b} \gg 1$ vernachlässigt. Definitionsmässig ist

$$Q_0 = \eta_0 \mathfrak{A}^2,$$

und für eine isotrope Vergleichsflüssigkeit

$$Q^* = \eta^* \mathfrak{A}^2.$$

---

[1]) Loc. cit., Gleichung (9), (10) und (67). [2]) Wegen der Inkompressibilität der Flüssigkeit ist $\mathfrak{A} + \mathfrak{B} + \mathfrak{C} = 0$.

Also ist für $Q^* = Q$

$$\boxed{\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{v}{V} \frac{a^2}{b^2 \ln \frac{2a}{b}}.} \tag{6}$$

Wegen $\frac{a}{b} \gg 1$ wächst der Logarithmus im Nenner nur langsam an und ist meist als Konstante zu behandeln; es folgt, dass die spezifische Viscosität einer Suspension bei rotationssymmetrischer Deformationsbewegung und konstant gehaltenem Gesamtvolumen der suspendierten Teilchen etwa proportional mit dem Quadrat des Achsenverhältnisses wächst.

b) Ebene laminare Strömung.

Hier wird die ungestörte Bewegung beschrieben durch

$$u_0' = v_0' = 0, \qquad w_0' = \psi y'; \tag{7}$$

ψ ist das „Geschwindigkeitsgefälle“.

Ein suspendiertes Ellipsoid führt unter dem Einfluss der Reibungskräfte um die x'-Achse eine periodische Kreiselbewegung aus[1]. Bezeichnet man die Zeit mit t, den Winkel zwischen der x- und x'-Richtung mit ϑ, zwischen der $x'y'$- und xx'-Ebene mit φ, so ist die Bewegung gegeben durch

$$\varphi = \varphi_0 + \operatorname{arc\,tg}\left[\frac{a}{b} \operatorname{tg} \frac{ab}{a^2 + b^2} \psi t\right] \tag{8}$$

$$\operatorname{tg}^2 \vartheta = \frac{a^2 b^2}{k^2 (a^2 \cos^2 \varphi + b^2 \sin^2 \varphi)}. \tag{9}$$

Hierin ist k eine Konstante, die von der Anfangsorientierung ($t = 0$, $\varphi = \varphi_0$, $\vartheta = \vartheta_0$) abhängt, und zwar ist

$$k^2 = \frac{a^2 b^2}{(a^2 \cos^2 \varphi_0 + b^2 \sin^2 \varphi_0) \operatorname{tg}^2 \vartheta_0}. \tag{10}$$

Um die Viscosität zu definieren, wird die Differenz der Wärmeleistung Suspension—Lösungsmittel über eine Periode der Bewegung des Ellipsoids gemittelt. Sie ist dann ausser von den Ellipsoidachsen a und b noch von k, also der Anfangsorientierung abhängig.

Wir berechnen nun die Wärmeleistung pro Volumeneinheit unter der Voraussetzung, dass zu Beginn der Bewegung die Teilchen völlig

[1]) Loc. cit., Gleichung (46) bis (49).

ungeordnet liegen. Bezeichnet D den Beitrag jedes einzelnen Teilchens und sind n Teilchen in dem Volumen V vorhanden, so ist

$$Q - Q_0 = \frac{n}{4\pi V} \int_0^{2\pi} \int_{\pi}^{0} D(\vartheta_0, \varphi_0) \sin\vartheta_0 \, d\varphi_0 \, d\vartheta_0 \, .$$

Die Berechnung dieses Integrals ist im Anhang ausgeführt. Es ergibt sich

$$Q - Q_0 = \frac{1 \cdot 15}{\pi} \cdot \frac{a}{b \ln \frac{2a}{b}} \eta_0 \psi^2, \tag{11}$$

also da $Q_0 = \eta_0 \psi^2$

$$\boxed{\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{1 \cdot 15}{\pi} \frac{v}{V} \frac{a}{b \ln \frac{2a}{b}}.} \tag{12}$$

Die spezifische Viscosität ist also bei konstant gehaltenem Gesamtvolumen etwa dem Achsenverhältnis proportional. Bei Anwendung dieser Formel muss beachtet werden, dass die hier berechnete Viscosität ein zeitlicher Mittelwert einer periodischen Bewegung ist. Man muss also die Messung mindestens über die Dauer einer Periode [nach Gleichung (8)] erstrecken.

3. Gültigkeitsbereich der Resultate.

Die hier durchgeführte Theorie beruht auf der Voraussetzung, dass die Trägheitskräfte vernachlässigbar klein sind; auf diese Voraussetzung ist auch die Rechnung von EINSTEIN gegründet sowie die bekannte STOKESsche Formel für den Widerstand einer translatorisch bewegten Kugel in einer zähen Flüssigkeit. Die Vernachlässigung der Trägheitskräfte wird damit begründet, dass sie bei kleinen Geschwindigkeiten mit höherer Ordnung verschwinden als die Reibungskräfte. Es ist aber bekannt, dass dieser Ansatz inkorrekt ist[1]), da es in der unter Vernachlässigung der Trägheitskräfte berechneten Strömung Bereiche gibt, die dieser Voraussetzung widersprechen. Trotzdem hat sich in den Fällen, in welchen eine korrekte Lösung errechnet werden konnte, gezeigt, dass der einfache Ansatz praktisch das gleiche Resultat ergibt.

Unsere Theorie wäre korrekt, wenn die Dichte der Flüssigkeit und der suspendierten Teilchen gleich Null wäre. Bei endlicher Dichte

[1]) Vgl. OSEEN, Hydrodynamik. Leipzig 1927.

und kleinen Geschwindigkeiten müssen grundsätzlich die Trägheitskräfte[1]) mit in Rechnung gestellt werden. Nach Analogie zu bekannten Beispielen ist es aber sehr wahrscheinlich, dass bereits die einfache Rechnung dann eine gute Näherung darstellt, wenn sie ein eindeutiges Resultat liefert. Dies ist der Fall bei der reinen Deformationsbewegung. Im Falle der laminaren Strömung liefert die Näherungsrechnung ein von der Anfangsorientierung abhängiges, also vieldeutiges, Ergebnis. Hier ist zu erwarten[2]), dass die Trägheitskräfte in analoger Weise in Erscheinung treten wie bei der Translationsbewegung eines Ellipsoids in einer zähen Flüssigkeit. Bei Vernachlässigung der Trägheitskräfte behält nämlich das fallende Ellipsoid dauernd diejenige Orientierung bei, die es zufällig bei Beginn der Bewegung innehatte. Beim Herausdrehen aus seiner ersten Orientierung wird es nicht wieder in dieselbe zurückgedreht, sondern verharrt in der neuen Orientierung. Nun streben die Trägheitskräfte danach, das Ellipsoid in die Bewegungsrichtung zu verdrehen. Ein ursprünglich schief stehendes Ellipsoid wird allmählich unter dem Einfluss der Trägheitskräfte seine ursprüngliche Orientierung verlassen und sich in die Bewegungsrichtung einstellen. Bei hinreichend langsamer Bewegung wird aber der ursprüngliche Bewegungszustand beliebig lange Zeit beibehalten. Unsere Rechnung hat daher Gültigkeit für einen Bewegungszustand, der bei hinreichend langsamer Bewegung beliebig lange bestehen bleibt. Ob er sich ändert, kann experimentell an einer Zeitabhängigkeit der Viscosität festgestellt werden. Die Kontrolle, ob unsere Theorie angewendet werden darf, besteht darin, dass die gefundene Viscosität beim Übergang zu extrem langsamer Bewegung erhalten bleibt.

4. Vergleich mit der Erfahrung.

Wir wollen im folgenden die berechnete Viscosität mit den Messungen von Staudinger und Nodzu an Lösungen von Kohlenwasserstoffen vergleichen.

Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass die Anwendung der hydrodynamischen Theorie auf so kleine Teilchen eine Extrapolation ist, deren Berechtigung erst besonders geprüft werden müsste. Die Teilchen in den praktisch herstellbaren kolloidalen Lösungen sind so klein, dass ihre Brownsche Bewegung äusserst lebhaft ist. Sie

[1]) Etwa nach der Methode von Oseen. [2]) Loc. cit., § 7. Die ebendort vorgeschlagene Hypothese über den Einfluss der Trägheitskräfte hat wenig Wahrscheinlichkeit.

werden durch die Reibungskräfte nicht merklich geordnet. Es ist vorläufig noch nicht verständlich, wieso die STOKESsche und die EINSTEINsche Theorie mit der Erfahrung an Kolloiden übereinzustimmen scheinen. In unserem Falle kommt eine weitere Schwierigkeit dadurch hinzu, dass durch die Wärmebewegung die Periodizität der Teilchenbewegung verwischt und vielleicht eine von den Trägheitskräften herrührende Labilität der Strömung unkenntlich gemacht werden kann. Unser Vergleich von Rechnung und Messung hat deshalb nur die Bedeutung einer ersten Orientierung.

An Paraffin-Kohlenwasserstoffen von der Grösse C_{32} bis C_{60} findet STAUDINGER Proportionalität der spezifischen Viscosität mit dem Molekulargewicht. Schematisiert man eine solche Paraffinkette durch ein langgestrecktes Ellipsoid, so folgt, bei gleicher Dicke des Moleküls (b konstant), dass das Molekulargewicht proportional dem Achsenverhältnis $\frac{a}{b}$ ist. Das von STAUDINGER gefundene empirische Gesetz stimmt also mit dem von uns berechneten überein. Noch auffälliger ist es, dass auch die Proportionalitätsfaktoren in gleicher Grössenordnung liegen. Nach STAUDINGER ist

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-9}\, c\, M.$$

Nun ist annähernd

$$c = 0{\cdot}95\,\frac{v}{V} \qquad M = 42\,\frac{a}{b},$$

also

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 0{\cdot}064\,\frac{v}{V}\,\frac{a}{b}.$$

Die Theorie ergibt nach Gleichung (12) für $\frac{a}{b} \approx 60$

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 0{\cdot}077\,\frac{v}{V}\,\frac{a}{b}.$$

Setzen wir nun $\frac{a}{b} = 60$, so ist nach STAUDINGER

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 3{\cdot}8\,\frac{v}{V}$$

nach der Theorie

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 4{\cdot}6\,\frac{v}{V},$$

während sich nach der EINSTEINschen Formel

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2{\cdot}5\,\frac{v}{V}$$

ergeben hätte. Ohne auf diese Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu grossen Wert zu legen, können wir zur Frage der Raumbeanspruchung der suspendierten Teilchen einen neuen Gesichtspunkt finden. Unser theoretisches Modell lässt für jedes Teilchen nur die Raumbeanspruchung seines eigenen Volumens zu. Der Vergleich mit der Erfahrung hat ergeben, dass dieses Modell gerade die Abhängigkeit der Viscosität von der Teilchengrösse liefert, auf die man die Vorstellung einer besonders grossen Raumerfüllung der Teilchen gegründet hatte. Daraus folgt, dass die bisher aus der Viscosität auf die Raumerfüllung gezogenen Schlüsse revidiert werden müssen. Die Tatsache einer Abhängigkeit der Viscosität von der Teilchengrösse allein darf bei Kolloiden mit langgestreckten Teilchen nicht als Beweis dafür angesehen werden, dass die Teilchen einen grösseren Raum beanspruchen als ihr eigenes Volumen.

Anhang.

Zur Berechnung von

$$Q - Q_0 = \frac{n}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{\pi}^{0} D(\varphi_0, \vartheta_0) \sin\vartheta_0 \, d\varphi_0 \, d\vartheta_0$$

geht man vom Ausdruck für D aus[1])

$$D = \frac{4\pi}{3} \eta_0 \psi^2 \left[\left[\frac{2a^2b^2}{(a^2-b^2)^2} \left\{ \frac{a^2+b^2+2k^2}{\sqrt{(a^2+k^2)(b^2+k^2)}} - 2 \right\} \left\{ \frac{\alpha_0''}{2b^2\alpha_0'\beta_0''} + \frac{1}{2b^2\alpha_0'} - \frac{2}{\beta_0'(a^2+b^2)} \right\} \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{k^2}{\sqrt{(a^2+k^2)(b^2+k^2)}} \left\{ \frac{1}{b^2\alpha_0'} - \frac{2}{\beta_0'(a^2+b^2)} \right\} + \frac{2}{\beta_0'(a^2+b^2)} \right]\right].$$

Die Integration der von k unabhängigen Glieder führt auf Multiplikation mit 4π; die anderen Glieder führen auf zwei Integrale:

$$A = \int_0^{2\pi} \int_{\pi}^{0} \frac{\sin\vartheta_0 \, d\varphi_0 \, d\vartheta_0}{\sqrt{(a^2+k^2)(b^2+k^2)}} \qquad B = \int_0^{2\pi} \int_{\pi}^{0} \frac{k^2 \sin\vartheta_0 \, d\varphi_0 \, d\vartheta_0}{\sqrt{(a^2+k^2)(b^2+k^2)}}.$$

Dabei ist nach Gleichung (10)

$$k^2 = \frac{a^2b^2}{\operatorname{tg}^2\vartheta_0 \, (a^2\cos^2\varphi_0 + b^2\sin^2\varphi_0)}.$$

Mittels der Substitution

$$\varphi_0 = \varphi \qquad \cos^2\vartheta_0 = \frac{a^2\cos^2\varphi + b^2\sin^2\varphi}{(a^2-b^2)\cos^2\varphi}(1-x^2)$$

werden A und B auf elliptische Normalintegrale zurückgeführt:

---

[1]) Loc. cit., Gleichung (62).

$$A = \frac{8b^2}{a\sqrt{(a^2-b^2)^3}} \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \int\limits_u^1 d\varphi\, dx \left\{ \frac{a^2[1-(1-x^2\sin^2\varphi)]}{b^2\sin^2\varphi\sqrt{(1-x^2)(1-x^2\sin^2\varphi)}} - \frac{1-x^2\sin^2\varphi}{\cos^2\varphi\sqrt{(1-x^2)(1-x^2\sin^2\varphi)}} \right\} \cdot \sqrt{\frac{a^2}{b^2}\cos^2\varphi + \sin^2\varphi}$$

$$B = \frac{8ab^2}{\sqrt{(a^2-b^2)^3}} \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \int\limits_u^1 d\varphi\, dx \frac{\sqrt{\frac{a^2}{b^2}\cos^2\varphi + \sin^2\varphi}\,[(1-x^2\sin^2\varphi) - \cos^2\varphi]}{\sin^2\varphi\cos^2\varphi\sqrt{(1-x^2)(1-x^2\sin^2\varphi)}}.$$

Dabei ist
$$u = \frac{1}{\sqrt{\frac{a^2}{b^2}\cos^2\varphi + \sin^2\varphi}}.$$

Die Integrale über dx — elliptische Integrale mit veränderlichen Grenzen[1]) — würden auf schwerfällige Reihenentwicklungen führen. An deren Stelle geben wir eine einfache Abschätzung, die dadurch ermöglicht wird, dass $a \gg b$. Daher ist

$$\sqrt{\frac{a^2}{b^2}\cos^2\varphi + \sin^2\varphi} = \sqrt{\frac{a^2}{b^2}\cos^2\varphi + 1}.$$

Für $\cos\varphi > \frac{b}{a}$ ist diese Wurzel $\frac{a}{b}\cos\varphi\left[1 + \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2\cos^2\varphi} - + \cdots\right]$;

für $\cos\varphi < \frac{b}{a}$ ist sie $1 + \frac{a^2\cos^2\varphi}{2b^2} - + \cdots$

Zugleich wird $\frac{b}{a\cos\varphi}$ bzw. $\frac{a\cos\varphi}{b}$ neben 1 veruachlässigt. Es lässt sich ferner eine Zerlegung der Integranden in Glieder durchführen, von denen die einen in der Umgebung von $\varphi = \frac{\pi}{2}$, die anderen in der Umgebung von $\varphi = 0$ praktisch keinen Beitrag zum Integral liefern. Bei den ersten setzen wir $u \approx 0$ und erstrecken die Integration über $d\varphi$ von 0 bis $0{\cdot}45\,\pi$; bei den anderen setzen wir

$$\frac{1-x^2\sin^2\varphi}{\sqrt{(1-x^2)(1-x^2\sin^2\varphi)}} \approx 1 \quad \text{und} \quad \sin^2\varphi\cos\varphi \approx \cos\varphi.$$

Mit allen diesen Vereinfachungen ergibt sich:

$$A = \frac{8b^2}{a^4}\left[\frac{a^3}{b^3}\int\limits_0^{0{\cdot}45\pi}\frac{\cos\varphi\, d\varphi}{\sin^2\varphi}\int\limits_0^1\frac{1-(1-x^2\sin^2\varphi)}{\sqrt{(1-x^2)(1-x^2\sin^2\varphi)}}dx - \frac{a}{b}\int\limits_0^{\frac{\pi}{2}-\frac{b}{a}}\frac{d\varphi}{\cos\varphi}\int\limits_{\frac{b}{a\cos\varphi}}^1 dx - \int\limits_{\frac{\pi}{2}-\frac{b}{a}}^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{\cos^2\varphi}\int\limits_{1-\frac{a^2}{2b^2}\cos^2\varphi}^1 dx\right]$$

[1]) Vgl. E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln. Leipzig 1905.

$$B=\frac{8\,b^2}{a^2}\left[\frac{a}{b}\int\limits_0^{\frac{\pi}{3}}\frac{d\varphi}{\sin^2\varphi\cos\varphi}\int\limits_0^1\frac{(1-x^2\sin^2\varphi)-\cos^2\varphi}{\sqrt{(1-x^2)(1-x^2\sin^2\varphi)}}\,dx\right.$$

$$\left.-\frac{a}{b}\int\limits_{\frac{\pi}{3}}^{0{\cdot}45\,\pi}\frac{\cos\varphi\,d\varphi}{\sin^2\varphi}\int\limits_0^1\frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-x^2\sin^2\varphi)}}+\frac{a}{b}\int\limits_{\frac{\pi}{3}}^{\frac{\pi}{2}-\frac{b}{a}}\frac{d\varphi}{\cos\varphi}\int\limits_{\frac{b}{a\cos\varphi}}^1 dx+\int\limits_{\frac{\pi}{2}-\frac{b}{a}}^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{\cos^2\varphi}\int\limits_{1-\frac{a^2}{2\,b^2}\cos^2\varphi}^1 dx\right].$$

Graphische und formelmässige Integration über $d\varphi$ ergibt schliesslich als erste Näherung:

$$A=\frac{8\,b}{a^3}\left[1{\cdot}16\,\frac{a^2}{b^2}-\left(\frac{1}{2}+\ln\frac{2\,a}{b}\right)\right]$$

$$B=\frac{8\,b}{a}\left[1{\cdot}14\ln\frac{2\,a}{b}-0{\cdot}21\right].$$

Durch Einsetzen von A und B in den Ausdruck von $\iint D\sin\vartheta_0\,d\varphi_0\,d\vartheta_0$, unter Verwendung der in Gleichung (4) gegebenen Definitionen von α_0', α_0'', β_0', β_0'' und unter konsequenter Vernachlässigung von $\frac{b}{a}$ neben 1 erhält man das im Text [Gleichung (11)] angegebene Resultat.

Herrn Prof. K. HESS und Herrn Priv.-Doz. K. WEISSENBERG bin ich für Unterstützung dieser Arbeit und mannigfache Anregungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Über Phasen-Grenzflächen, Phasen-Grenzlinien und Phasen-Grenzpunkte.

Von

Wolfgang Ostwald.

(Eingegangen am 4. 11. 31.)

Anknüpfend an Bemerkungen in der Literatur über „Adsorption an der Grenzfläche dreier Phasen" wird darauf hingewiesen, dass 3 Phasen sich entsprechend dem Volumenbegriff der Phase nicht mit einer Grenzfläche, sondern nur mit einer Grenzlinie berühren können. Es wird eine kurze Aufzählung der theoretisch möglichen Phasen-Grenzschichten (-flächen), Phasen-Grenzkanten (-linien) und Phasen-Grenzecken (-punkte) gegeben. Es gibt fünf Arten solcher Schichten, sieben Arten solcher Kanten (bei Beschränkung auf die Minimalzahl Phasen) und höchstens neun Arten solcher Ecken (unter gleichen Bedingungen). Ausser Phasen-Grenzschichten gibt es noch zahlreiche andere Arten physikalisch-chemischer Grenzschichten, von denen eine Anzahl aufgezählt wird.

1. In Band 156, S. 237 dieser Zeitschrift veröffentlicht D. Talmud einige vorläufige Beobachtungen und Überlegungen über interessante Erscheinungen der „Benetzung und Adsorption an der Grenzfläche dreier Phasen". So „streckt sich auf der Grenzfläche Glas | Quecksilber | Luft ein Wassertropfen zu einem Streifchen aus. Streifen kann man auch auf der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten und eines Gases oder zweier Flüssigkeiten und einer festen Wand erhalten. — In allen Fällen erstreckt sich das Streifchen längs der Grenzfläche der drei Phasen usw."

Die Sperrdrucke in den vorangehenden Zitaten sollen auf einen theoretischen Irrtum hinweisen, der D. Talmud bei der vorläufigen Mitteilung unterlaufen ist. In der klassischen Theorie des heterogenen Gleichgewichts ist die Phase ein formloses Volumen[1]), und für die räumlichen Verhältnisse koexistenter Phasen ist daher die allgemeine Stereometrie der Volumina anzuwenden. Nun können sich aber drei Volumina niemals mit einer gemeinsamen Fläche, sondern stets nur mit einer gemeinsamen Linie berühren. Es ist vielmehr das Privileg zweier Volumina oder Phasen, eine gemeinsame Grenzfläche zu

---

[1]) Auf „zweidimensionale Phasen", z. B. im Sinne von Ornstein, brauchen wir hier nicht einzugehen.

besitzen. Es existiert dementsprechend keine 3-Phasen-Grenzfläche, sondern es existiert nur eine 3-Phasen-Grenzlinie. In analoger Weise sind für das Zustandekommen eines wirklichen Phasen-Grenzpunktes (mindestens) 4 Phasen erforderlich. Eine „Grenzfläche von vier Phasen" (D. TALMUD) ist theoretisch nicht möglich, auch nicht bei „punktartiger" Ausdehnung.

Die Überlegungen D. TALMUDS werden durchaus richtig, wenn man statt des irrtümlichen Begriffs „Grenzfläche dreier Phasen" den richtigen Begriff „Grenzlinie dreier Phasen" anwendet. Berücksichtigt man die immer endliche Ausdehnung dieser Phasen-Grenzgebiete, die auch im Minimum immer noch 10^{-13} cm betragen muss, so kann man anschaulicher statt der idealisierenden Bezeichnungen

Phasen-Grenzflächen, -Grenzlinien, -Grenzpunkte

auch sprechen von

Phasen-Grenzschichten, -Grenzkanten, -Grenzecken.

Die von D. TALMUD beobachteten Erscheinungen würden sich also in 3-Phasen-Grenzkanten abgespielt haben. Da dieser Autor auch von „linearer Adsorption", „Punktspannung" usw. spricht, so sei gleich auch noch die folgende Definitionsreihe gegeben:

volumengemässe, planare, lineare und punktale physikalisch-chemische Vorgänge, z. B.:

Absorption, Adsorption, Adlineation (G.-M. SCHWAB), Adpunktion[1]).

Auch in anderen Veröffentlichungen über Grenzflächenerscheinungen findet man nicht selten Unklarheiten ähnlicher Art. Bei dem grossen Interesse, das in neuerer Zeit nicht nur den Erscheinungen in 2-Phasen-Grenzschichten, sondern auch in anderen stereometrisch ausgezeichneten Teilen heterogener Systeme zugewendet wird — man denke z. B. an Reaktionen in „Korngrenzen", Adlineation, aktive „Punkte" usw. — scheint eine kurze Aufzählung der theoretisch möglichen Phasen-Grenzschichten, -Grenzkanten und -Grenzecken zweckmässig. Eine ausführlichere Darstellung mit Beispielen und Diagrammen erfolgt in einer demnächst erscheinenden Arbeit in der Kolloid-Zeitschrift.

---

[1]) Vgl. bereits Kollch. Beih. **32**, 89. 1930; der dort gegebene Terminus „Adpunktion" hat inzwischen auch den Beifall anderer Fachgenossen gefunden, z. B. von E. PIETSCH (Z. Elektrochem. **37**, 831. 1931), allerdings ohne dass der Autor auf die Herkunft des Begriffes hinweist.

1. A. Phasen-Grenzschichten (-flächen) werden gebildet durch nicht mehr und nicht weniger als zwei Phasen: Es gibt fünf — und nur fünf — Arten von Phasen-Grenzschichten:

I. Fest—gasförmig,
II. Fest—flüssig,
III. Fest—fest,
IV. Flüssig—gasförmig,
V. Flüssig—flüssig.

B. Phasen-Grenzkanten (-linien) werden gebildet durch drei (und mehr) koexistierende Phasen. Es gibt bei Beschränkung auf die minimale Phasenzahl sieben — und nur sieben — Arten von Phasen-Grenzkanten:

I. Fest—fest—fest,
II. Fest—fest—flüssig,
III. Fest—fest—gasförmig,
IV. Fest—flüssig—flüssig,
V. Fest—flüssig—gasförmig,
VI. Flüssig—flüssig—flüssig,
VII. Flüssig—flüssig—gasförmig.

C. Phasen-Grenzecken (-punkte) werden gebildet durch vier (und mehr) koexistierende Phasen. Es gibt bei Beschränkung auf die minimale Phasenzahl theoretisch höchstens neun Arten von Phasen-Grenzecken:

I. Fest—fest—fest—fest,
II. Fest—fest—fest—flüssig,
III. Fest—fest—fest—gasförmig,
IV. Fest—fest—flüssig—flüssig,
V. Fest—fest—flüssig—gasförmig,
VI. Fest—flüssig—flüssig—flüssig,
VII. Fest—flüssig—flüssig—gasförmig,
VIII. Flüssig—flüssig—flüssig—flüssig,
IX. Flüssig—flüssig—flüssig—gasförmig.

Damit also z. B. Adlineation an einer Phasen-Grenzkante eintritt, sind 3 räumlich koexistente Phasen erforderlich, etwa die Berührungskanten einer zweiphasigen Legierung mit einem Gas. Eine Adlineation an den Grenzkanten eines einphasigen, z. B. polykristallinen

Stoffes oder an einer Kristallkante im Gas ist zwar eine Adlineation, nicht jedoch eine Adlineation an einer Phasen-Grenzkante.

Damit z. B. in einem Mischkatalysator ein wirklicher Phasen-Grenzpunkt auftritt, müssen drei feste Phasen in der Oberfläche zusammenstossen, etwa als Querschnitt einer Phasen-Grenzkante, zu denen das gasförmige Reaktionsgemisch als vierte Phase hinzutritt. Ein Mischkatalysator müsste also in seiner Oberfläche etwa beim Anschliff drei Phasen nebeneinander zeigen, die sich gelegentlich zu dritt berühren müssten. Ein solches Zusammentreffen ist keineswegs als häufig anzunehmen, und wirkliche Phasen-Grenzpunkte müssen als ganz besonders „aristokratische" (H. S. Taylor) Kombinationen räumlich ausgezeichneter Atome angesprochen werden, die noch viel seltener sind als etwa Ecken- und Kantenatome eines Kristalls.

Phasen-„Grenzen" sind einleuchtenderweise stets Sitz besonderer Potentiale, da irgendwelche, meist aber sehr viele physikalisch-chemische Eigenschaften sich in ihnen diskontinuierlich ändern. Allgemein kann man folgern, dass die Möglichkeiten besonders ausgesprochener Potentiale zunächst zunehmen werden mit der Zahl sich gleichzeitig oder richtiger gleichräumig berührender Phasen. In diesem Sinne sind Phasen-Grenzkanten (mindestens drei Phasen) ausgezeichneter als Phasen-Grenzschichten (zwei Phasen), und Phasen-Grenzpunkte (vier Phasen) ausgezeichneter als alle anderen Fälle. Es liegt nahe, die seltenen und kostbaren „aktiven Punkte", z. B. der heterogenen Katalysatoren mit wirklichen Phasen-Grenzpunkten in Zusammenhang zu bringen, und „die aufreizendste Undeutlichkeit" (Haber) in der Theorie der neueren Mischkatalysatoren — die Frage, warum so häufig Mischkörper einheitlichen Katalysatoren überlegen sind — nicht nur mit der Ausbildung von Grenzschichten, -kanten und -punkten im allgemeinen Sinne zu verknüpfen (wie das ja schon wiederholt geschehen ist), sondern speziell mit der Ausbildung wirklicher Phasen-Grenzen, d. h. minimal drei- und vierphasiger Berührungen.

2. Dass übrigens die experimentelle und theoretische Grenzschichtforschung nicht mit Phasen-Grenzschichten allein auskommt, dass es vielmehr noch eine grosse Anzahl anderer Arten von Grenzschichten gibt, sei hier nur angedeutet. Eine Kristallkante oder eine Messerschneide sind keine Phasen-Grenzkanten, wohl aber Form-Grenzkanten. Eine Kristallecke oder eine Nadelspitze sind nicht Phasen-Grenzecken, sondern Form-Grenzecken. Andererseits ist wohlbe-

kannt, dass derartige Form-Grenzschichten nicht nur stereometrisch, sondern auch physikalisch-chemisch ausgezeichnete Teile sind. Es gibt also ausser Phasen-Grenzschichten z. B. auch Form-Grenzschichten, deren absolute und relative Vermehrung insbesondere durch die zwei stereometrischen Operationen erfolgt, die man als Difformation (Ausformung in ein oder zwei Dimensionen: Filme und Fäden) und als Dispersion (Zerteilung in ein, zwei oder drei Dimensionen) bezeichnet[1]).

Der Phasenbegriff enthält nicht den Begriff der Form als Variable und ebensowenig z. B. auch den Begriff der Struktur. Es gibt mannigfache Struktur-Grenzschichten, d. h. räumliche Gebiete, in denen sich die diskreten Bauelemente in anderer Ordnung gegenüberstehen, ohne dass man die beteiligten Partner deshalb als verschiedene Phasen bezeichnen kann, wie dies im Falle allotroper Modifikationen natürlich berechtigt wäre. In einem Stück Marmor oder in einem aus dem Schmelzfluss erstarrten Kristallaggregat eines reinen Stoffes ohne fremdes Dispersionsmittel bestehen Grenzschichten zwischen den einzelnen sich gegenseitig deformierenden Kristallen, also Grenzschichten in einem einphasigen System. Ferner kann man hervorheben: Grenzschichten mit vorwiegend Vertikal- oder Mosaik-Strukturen und Grenzschichten mit vorwiegend Horizontal- oder Lamellar-Strukturen. Beispiele für erstere Art sind rauhe Grenzschichten (das Mosaik setzt sich zusammen aus festen und gasförmigen bzw. flüssigen Strukturelementen), ferner die Anschliff-Schichten mehrphasiger Legierungen und Mineralien, Mischkatalysatoren, manche Photozellen, Gleichrichter usw. (Mosaik fest—fest). Beispiele für Grenzschichten mit Horizontal-Strukturen sind die Polierschicht von Metallen und Kristallen (nach G. Beilby), polykorpuskulare Adsorptionsschichten, ferner die verschiedenen Arten elektrischer Doppelschichten, die Grenzschicht eines Elektrolyten gegenüber seinem Dampf nach Ph. Lenard usw. Der Grenzfall maximal geordneter Struktur-Grenzschichten wird dargestellt durch Kristall-Gitterschichten, -Kanten und -Ecken gegenüber ihrem Dampf.

Auch damit ist der phänomenologische Reichtum von Grenzschichten nicht erschöpft. Es gibt z. B. neben statischen Grenzschichten kinetische und dynamische. Eine kinetische Grenzschicht mit vorwiegend normaler Bewegung der Strukturelemente ist z. B. die

[1]) Vgl. Koll. Z. 55, 257. 1931.

Langmuirsche Adsorptionsschicht von Gasen, eine kinetische Grenzschicht mit vorwiegend tangentialer Bewegung die Volmersche Wachstums-Grenzschicht der Kristalle. Zu den dynamischen Grenzschichten, in denen grosse Mengen von Elementen in gleichsinniger Bewegung sind, gehören z. B. die berühmten hydrodynamischen und aerodynamischen Grenzschichten, deren Wichtigkeit bekanntlich zur Entwicklung eines ganzen Forschungsgebiets — hydrodynamische Grenzschicht-Forschung — geführt hat[1]).

Phasen-Grenzschichten stellen mithin nur besondere Fälle physikalisch-chemischer Grenzschichten dar, freilich Fälle, die besonders scharf definiert werden können, aber auch sollten.

---

[1]) Vgl. die schöne Übersicht von A. Betz in Naturw. **14**, 1228. 1926.

Über die Adsorption von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen[1]).

Von

K. Fajans und T. Erdey-Grúz.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 31.)

I. Einleitender Teil. 1. Die ältere Adsorptionsregel. 2. Adsorption von Farbstoffionen. a) Prinzip der Titration mittels Adsorptionsindicatoren. b) Beeinflussung der Farbstoffadsorption durch Elektrolyte. c) Parallelismus zwischen Adsorbierbarkeit und Schwerlöslichkeit bei analogen Ionen. d) Vergleich von Ionen verschiedener Konstitution. 3. Der Adsorptionssatz von Hahn. 4. Kritik der bisherigen Untersuchungsmethodik der Adsorption von Radioelementen. — II. Experimenteller Teil. 1. Allgemeines über die Methodik der Versuche und über ihre Deutung. 2. Die Versuchsanordnung. 3. Die Präparate. 4. Elektrokinetische Untersuchung einiger Präparate. 5. Die Resultate der Adsorptionsversuche. — III. Diskussion der Resultate. 1. Bemerkungen über einige kompliziertere Fälle. 2. Einfluss von Wasserstoffionen und von gewöhnlichen Bleiionen auf die Adsorption von *Th*B. 3. Beurteilung der Adsorbierbarkeit verschiedener Ionen auf Grund des Verhaltens von *Th*B. a) Einige Beispiele für die Methodik der Deutung der Versuchsergebnisse. b) Äquivalentkörper als Vergleichszustand der Adsorbentien. c) Vergleich der Adsorption an verschiedenen Adsorbentien. d) Vergleich der Adsorbierbarkeit von Kationen. e) Vergleich der Adsorbierbarkeit von Anionen. — IV. Theoretischer Teil. 1. Allgemeine Gesichtspunkte betreffend die Adsorption von Ionen an polaren Kristallen. a) Adsorbierbarkeit und Schwerlöslichkeit. b) Einfluss der relativen Grösse der Ionen. c) Einfluss der Deformation der Ionen. 2. Prüfung der älteren Adsorptionsregel. 3. Prüfung des Adsorptionssatzes von Hahn. 4. Abhängigkeit der Ionenadsorption von den Löslichkeitsverhältnissen und von der Oberflächenladung. — V. Zusammenfassung.

I. Einleitender Teil.

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche über die Adsorption von *Th*B sind veranlasst worden einerseits durch Ergebnisse, welche im hiesigen Laboratorium das systematische, im Jahre 1924 in der

[1]) Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde während des Aufenthalts von Herrn Dr. Erdey-Grúz in München im Wintersemester 1928/29 und im Sommersemester 1929 ausgeführt. Ein erster Entwurf der theoretischen Diskussionen wurde anfangs Januar 1930 abgefasst, eine zweite genauere Bearbeitung, aus welcher die jetzt hier publizierte durch eine wesentliche Kürzung des Abschn. I, 1 und einige Ergänzungen in den Abschn. III, 3 und IV, 2, 3 entstanden ist, erfolgte während meines Aufenthalts an der Cornell University im März 1930. Über die

Dissertation von H. Wolff begonnene Studium der Adsorption von Farbstoffen besonders an Silberhalogeniden gezeitigt hat, andererseits durch eine Untersuchung über die Fällung und Adsorption kleiner

---

Arbeit wurde in einem Vortrag in der Münchener Chemischen Gesellschaft am 5. Dezember 1929 berichtet, einige Resultate wurden auf Grund unseres Manuskripts in einer Publikation von Herrn O. Hahn (Z. angew. Ch. **43, 874. 1930**) besprochen, einige andere finden sich erwähnt in dem Buch: K. Fajans, Radioelements and Isotopes, Chemical Forces and Optical Properties of Substances (Kap. VII), McGraw-Hill Book Co., New York 1931. Die Verzögerung der ausführlichen Publikation ist teils auf äussere, teils auf folgende Gründe zurückzuführen.

Die ersten Veröffentlichungen von O. Hahn gaben Anlass zu einem ausgedehnten, im Januar 1927 begonnenen Briefwechsel und zu gelegentlichen mündlichen Diskussionen zwischen Herrn Hahn und mir über das Problem der Fällung und Adsorption der Ionen, wodurch es gelungen ist, eine teilweise Annäherung der ursprünglich recht weit auseinandergehenden Standpunkte herbeizuführen. Ein kurzes Eingehen auf den Verlauf dieser Diskussion dürfte für das Verständnis der Zusammenhänge klärend sein.

Der Formulierung des Fällungssatzes von Hahn, auf welchen, wie auch auf die ältere Fällungsregel (vgl. dazu die Anmerkung 1 bzw. 2 auf S. 110 bzw. 142/143), in der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen wird, kann ich mich auch jetzt aus zwei Gründen nicht anschliessen.

1. Der Begriff „Fällung eines Ions wird von Hahn nur im Sinne des Einbaues des Ions in das Gitter des Niederschlags verstanden — also in einem engeren Sinne, als es allgemein üblich ist; so war auch in der älteren Fällungsregel von Fajans und Beer unter Fällung eines Radioelements jede Art seiner Ausscheidung aus der Lösung mit einem ausfallenden Niederschlag verstanden.

2. Die sehr wertvollen Fortschritte und Erkenntnisse, welche die Arbeiten von Hahn in bezug auf die „Fällung" im engeren Sinne bisher gebracht haben, bestehen meiner Ansicht nach einerseits in einer zielbewussten Anwendung von Kriterien, durch welche die Aufnahme eines Ions in das Gesamtvolumen eines ausfallenden Niederschlags von der Adsorption an seiner freien Oberfläche unterschieden werden kann. Andererseits hat Hahn zum erstenmal nachgewiesen, dass die von Fajans mit Richter (loc. cit., S. 711) und mit v. Beckerath (loc. cit., S. 498) aufgeworfene und geprüfte Frage, ob es Fälle gibt, in welchen „Stoffe, die nicht fähig sind in wägbaren Mengen einander im festen Zustand merklich aufzunehmen, dies bei den winzigen Konzentrationen der Radioelemente zu tun vermögen", in positivem Sinne zu beantworten ist. Nach dem Fällungssatz soll nun eine „Fällung" nur im Falle des Einbaues ins Gitter (Mischkristallbildung) möglich sein. Diese Aussage stellt aber nur dann mehr als eine neue Definition des Begriffs Fällung dar, wenn man für die Aufnahme ins Gesamtvolumen ausser Mischkristallbildung noch andere Möglichkeiten ins Auge fasst. Im letzten Falle würde der Fällungssatz als ein noch zu beweisendes Postulat anzusehen sein (vgl. dazu auch den Schluss des Abschn. IV, 3).

In bezug auf die Gesetzmässigkeiten der Adsorption vertrat ich ursprünglich die Ansicht, dass für die Anlagerung von Ionen an ein elektroneutrales polares

Substanzmengen, welche O. Hahn und seine Mitarbeiter vor einiger Zeit veröffentlicht haben[1]). Nach letzterer sollen an Stelle der auf Grund des Verhaltens von Radioelementen von K. Fajans mit P. Beer[2]) vor etwa 17 Jahren formulierten Fällungsregel sowie der kurz nachher

---

Gitter im grossen und ganzen die Schwerlöslichkeit oder Schwerdissoziierbarkeit der Verbindung des Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters im Sinne der älteren Adsorptionsregel massgebend ist, und dass der Grad der Adsorption eines Ions durch elektrische Aufladung der Gitteroberfläche von gleichem Vorzeichen benachteiligt, von entgegengesetztem Vorzeichen begünstigt wird. Demgegenüber brachte Hahn in seinem Adsorptionssatz zum Ausdruck, dass für die Adsorption eines Ions die entgegengesetzte Aufladung des Gitters eine notwendige Vorbedingung sei, und dass die Schwerlöslichkeit nur als sekundärer Faktor zu bewerten ist. In der obigen Arbeit sind im Abschn. I, 3 die zum Teil auf das Verhalten von Farbstoffionen gestützten Gründe dargelegt, weshalb ich die Aufladung nicht als allgemeine Vorbedingung der Ionenadsorption und deshalb den Adsorptionssatz nicht als eine treffende Formulierung ansehen konnte.

Hahn hielt jedoch meine auf das Verhalten von Farbstoffionen, die er mit radioaktiven Ionen nicht als vergleichbar ansah, gegründeten Bedenken nicht für beweisend. Auf der anderen Seite waren die vorliegenden Versuche an Radioelementen nicht unter genügend definierten Bedingungen angestellt (vgl. Abschn. I, 4), um die Frage eindeutig entscheiden zu können, ob die erwähnte, dem Adsorptionssatz zugrunde gelegte Vorbedingung zumindest im Falle der Radioelemente als berechtigt angesehen werden kann.

Eine gewisse Überbrückung der Gegensätze wurde erreicht auf Grund der beiden ersten Fassungen der vorliegenden Arbeit und der daran anschliessenden mündlichen Diskussionen im Januar und Dezember 1930. Durch die neuen Versuche wurde einerseits bewiesen, dass es im Gegensatz zu dem Adsorptionssatz auch bei den Radioelementen, ähnlich wie bei den Farbstoffen, Fälle der Adsorption gibt, in welchen Ionen nicht nur an elektrisch neutralen, sondern sogar an solchen Oberflächen angereichert werden, welche eine Ladung gleichen Vorzeichens wie das Ion tragen, und zwar nur dann, wenn die Bedingung der Schwerlöslichkeit oder Schwerdissoziierbarkeit erfüllt ist. Die sich daraus ergebende Notwendigkeit der Einschränkung des Adsorptionssatzes hat Herr Hahn selbst zum Ausdruck gebracht (Z. angew. Ch. **43**, 874. 1930). Andererseits bestätigen unsere Versuche die Ansicht von Hahn, dass die Erfüllung der eben erwähnten Bedingung allein für eine Anlagerung eines Ions an den Äquivalentkörper eines Adsorbens nicht genügt, und dass somit die ältere Adsorptionsregel öfters den Tatsachen nicht entspricht.

K. Fajans.

[1]) O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2014. 1926. Naturw. **14**, 1196. 1926. Diesen Veröffentlichungen folgte eine Reihe von Arbeiten von O. Hahn und seinen Mitarbeitern. Vgl. insbesondere O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 161. 1929 und die zusammenfassenden Vorträge von O. Hahn, Z. angew. Ch. **43**, 871. 1930 und von L. Imre, Z. angew. Ch. **43**, 875. 1930. [2]) K. Fajans und P. Beer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3486. 1913. Vgl. auch K. Fajans und F. Richter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 700. 1915.

von F. Paneth und K. Horovitz[1]) aufgestellten Adsorptionsregel zwei neue Sätze treten, der Fällungs- und der Adsorptionssatz.

Schon bald nach dem Erscheinen der betreffenden Arbeit von Hahn sind von dem einen von uns[2]) gegen die neuen von Hahn formulierten Sätze andeutungsweise Bedenken erhoben worden, die sich unter anderem auf die eben erwähnten, noch nicht ausführlich publizierten Versuche über die Adsorption von organischen Farbstoffionen an salzartigen Verbindungen stützten. Bei diesen Versuchen an Farbstoffen wurde nämlich eine Methodik benutzt, die durch Anwendung von Kristallpulvern mit definierter Oberfläche als Adsorbentien wesentliche Vorteile gegenüber der in mancher früheren Untersuchung an Radioelementen angewandten aufwies, wobei die nach der quantitativen Seite entsprechend präzisierten Ergebnisse eine weit grössere Vielfältigkeit zeigten als es auf Grund des von Hahn formulierten Adsorptionssatzes zu erwarten gewesen wäre. Da nun auch für den Fall von einfacher gebauten Ionen, speziell auch der der Radioelemente, auf welche sich die Versuche von Hahn beschränkten, im Prinzip ähnliche Verhältnisse zu erwarten waren, haben wir eine systematische quantitative Untersuchung über die Adsorption des Bleiisotopen Thorium B an einigen salzartigen Adsorbentien unter verschiedenen Bedingungen, insbesondere in Gegenwart anderer Ionen, ausgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse seien hier mitgeteilt. Zunächst muss aber zur Klarlegung der Zusammenhänge etwas näher auf die früheren Arbeiten eingegangen werden, und es sei hier als eines der Resultate nur erwähnt, dass weder die ältere Adsorptionsregel, noch der neuere Adsorptionssatz, als allgemein gültig angesehen werden kann.

1. Die ältere Adsorptionsregel.

Die von K. Horovitz und F. Paneth (loc. cit.) für Radioelemente formulierte und experimentell geprüfte Adsorptionsregel lautet in der von Fajans und Mitarbeitern[3]) erweiterten Form folgendermassen: An einem Ionengitter werden diejenigen Ionen[4]) gut

---

[1]) F. Paneth, Physikal. Z. **15**, 924. 1914. K. Horovitz und F. Paneth, Z. physikal. Ch. **89**, 513. 1915. [2]) Vgl. K. Fajans und W. Steiner, Z. physikal. Ch. **125**, 309. 1927. [3]) K. Fajans und K. v. Beckerath, Z. physikal. Ch. **97**, 478. 1921. R. Pohl, Diss., München 1924. K. Fajans in Eders Handb. d. Photogr. **2**, 645. 1927. [4]) Wenn hier und im folgenden von der Adsorption eines Ions und nicht von der des neutralen Elektrolyten die Rede ist, so geschieht es hauptsächlich deshalb, weil die in dieser Arbeit benutzten experimentellen Methoden nur das Verhalten

adsorbiert, die mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters eine in dem betreffenden Lösungsmittel schwer lösliche oder schwach dissoziierende Verbindung bilden.

Die Anwendbarkeit dieser Regel für die Erklärung von Adsorptionserscheinungen im Falle von in grösseren Konzentrationen vorhandenen Ionen wurde von FAJANS und v. BECKERATH[1]) u. a. an Hand der schönen Versuche von A. LOTTERMOSER[2]) gezeigt. Silberhalogenide, die durch Fällung von Silbernitrat mit Kaliumhalogeniden gewonnen werden, erlangen eine positive Ladung, wenn die Fällung in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat erfolgt, während sie bei Überschuss von Kaliumhalogeniden negativ geladen erscheinen.

Im ersten Falle befinden sich in der Lösung die Ionen Ag^+, K^+ und NO_3^-, von welchen nur das Silberion ein schwerlösliches Salz mit dem entgegengesetzt geladenen Ion (Halogenion) des Niederschlags bildet, deshalb im Sinne der PANETHschen Regel von dem Niederschlag adsorbiert wird und ihm eine positive Ladung (Silberkörper) erteilt. Bei Überschuss von Kaliumhalogenid wird aus dem gleichen Grunde das Halogenion am Silberhalogenid adsorbiert und ladet den Niederschlag negativ auf (Halogenkörper). FAJANS und v. BECKERATH zeigten weiterhin, dass die auf diese Weise verschieden aufgeladenen Silberbromidniederschläge sich in bezug auf ihre Adsorptionsfähigkeit für *Th* B verschieden verhalten, indem das in Gegenwart von überschüssigem Kaliumbromid negativ geladene Silberbromid das positiv geladene *Th* B anlagert[3]), während der in Gegenwart von überschüssigem

---

des einen der Ionen des Elektrolyten festzustellen erlauben, sei es direkt das der Farbstoffionen und des $Th\,B^{++}$ oder indirekt das Verhalten anderer anorganischer Ionen (vgl. S. 115, Anm. 2). Doch dürfte diese Terminologie auch insofern berechtigt sein, als ja meistens das eine Ion eines Elektrolyten in grösserer Menge als das andere in dehydratisiertem Zustand an das Gitter angelagert wird. Vgl. dazu FAJANS und v. BECKERATH, loc. cit., Fig. 4 und 5. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 4. Aufl., Bd. I, S. 301. 1930.

[1]) FAJANS und v. BECKERATH, loc. cit. [2]) A. LOTTERMOSER und A. ROTHE, Z. physikal. Ch. **62**, 359. 1908. [3]) Es sind auch Anhaltspunkte dafür gefunden worden, dass die Stärke der Adsorption des *Th* B mit der Konzentration des überschüssigen Halogenions (mit der Stärke der Aufladung) steigt. — Von früheren Ergebnissen, welche den Einfluss der Aufladung des Adsorbens auf die Anlagerung eines geladenen Adsorptivs betreffen, kommen den eben erwähnten Resultaten wohl am nächsten diejenigen von L. PELET und N. ANDERSEN (Koll. Z. **2**, 225. 1908). Sie haben den Grad der Adsorption von geladenen Farbstoffen in Abhängigkeit von den, durch Änderung der Konzentration von H^+ oder OH^-, systematisch variierten Vorzeichen und Stärke der Aufladung der Faser untersucht. Vgl. dazu

Silbernitrat positiv geladene Niederschlag das *Th* B nicht in merklichem Betrage adsorbiert. Analoge Versuche wurden auch an *AgCl* und *AgJ* ausgeführt.

2. Adsorption von Farbstoffionen.

Die Versuche von Fajans und v. Beckerath sind zum Ausgangspunkt ausgedehnter Untersuchungen über die Adsorption von Farbstoffionen, hauptsächlich an Silberhalogeniden, geworden, welche nicht nur für die Frage der Adsorption von Ionen von Interesse sind, sondern auch die theoretische Grundlage einer von Fajans mit Hassel[1]) und Wolff[2]) begründeten neuen Titrationsmethode mit Farbstoffindicatoren liefern.

a) Prinzip der Titration mittels Adsorptionsindicatoren.

Die Theorie dieser Methode sei zunächst in vereinfachter Form am Beispiel der Titration etwa von Bromid mit Silbernitrat und Eosin als Indicator dargestellt. Fügt man zu einer Kaliumbromidlösung allmählich eine Silbernitratlösung hinzu, so bleibt ja nach Lottermoser, solange ein Überschuss an Kaliumbromid vorhanden ist, das ausfallende Kolloid bzw. der Niederschlag negativ geladen. Befindet sich in der Lösung Eosinnatrium, so wird das Eosinanion, bei geeigneter Konzentration desselben, an dem negativ geladenen Niederschlag nicht merklich adsorbiert. Bei fortschreitendem Zusatz erfolgt aber beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes eine Umladung des Silberbromids. Der jetzt positiv geladene Niederschlag adsorbiert das Eosinanion[3]), wobei dieses an die in der Oberflächenschicht befindlichen Silberionen angelagert wird. Da aber beim Zusammentreten von Silber- und Eosinionen, wie dies auch bei der Bildung des schwerlöslichen Silbereosinats zu beobachten ist, die Farbe des Eosinions eine starke Änderung erfährt[4]), macht sich die Überschreitung des Äquivalenzpunktes durch einen scharfen Farbenumschlag bemerkbar.

auch H. Freundlich, Z. physikal. Ch. **59**, 284. 1907 (mit G. Losev). **67**, 538. 1909 (mit W. Neumann). Kollch. Beih. **6**, 297. 1914 (mit A. Poser). Ferner L. Michaelis, Physikalische Chemie der Kolloide, 1908 (zitiert nach Freundlich und Poser, loc. cit.). L. Michaelis und L. Rona, Bioch. Z. **97**, 78. 1919.

[1]) K. Fajans und O. Hassel, Z. Elektrochem. **29**, 495. 1923. [2]) K. Fajans und H. Wolff, Z. anorg. Ch. **137**, 221. 1924. [3]) Die Verhältnisse entsprechen also bis auf das Vorzeichen der Ladung den Beobachtungen von Fajans und v. Beckerath am *Th* B. [4]) Zwecks genauerer Untersuchung dieser optischen Effekte sind mit H. Schneller (Diss., München 1931) quantitative Messungen der Lichtabsorption ausgeführt worden, über welche noch näher berichtet wird.

Deshalb spricht J. M. KOLTHOFF, der sich neben anderen Autoren um die Nachprüfung und den weiteren Ausbau der neuen, vielfältiger Variationen fähigen Titrationsmethode ein grosses Verdienst erworben hat[1]), treffend von Adsorptionsindicatoren[2]).

Nun ist schon bei den ersten im Zusammenhang mit der neuen Titrationsmethode stehenden qualitativen Beobachtungen von FAJANS und HASSEL gezeigt worden, dass die Adsorption der Farbstoffionen an Silberhalogeniden nicht allgemein in so einfacher Weise von der Gegenwart eines Überschusses von Silber- oder Halogenionen und der dadurch bedingten Aufladung des Niederschlages abhängt, wie das eben für das System Silberbromid—Eosin beschrieben wurde.

Nimmt man statt des Eosinanions das Erythrosinanion, so wird dieses in Gegenwart eines Überschusses nicht nur von Silbernitrat, sondern auch von Kaliumbromid, also auch an negativ geladenem Niederschlag in erheblichem Masse adsorbiert, so dass Erythrosin als Indicator bei der Titration von Silber- und Bromionen ungeeignet ist. Handelt es sich aber um die Titration von Silber mit Jodid, so wird das Erythrosinanion in erheblichem Masse nur an positiv geladenem Silberjodid (Silberkörper) stark adsorbiert, so dass es hier als Indicator verwendbar wäre.

Zur näheren Deutung dieser Beobachtungen ist seit dem Jahre 1924[3]) durch die Herren H. WOLFF, R. POHL, H. DEHIO, H. M. WEIR, J. WALKER, H. KETTERL und H. SCHNELLER[4]) eine Reihe von Arbeiten ausgeführt worden, die aus äusseren Gründen bis jetzt noch nicht publiziert worden sind, deren Ergebnisse[5]) jedoch zum grössten Teil in Dissertationen niedergelegt sind. Aus diesen Arbeiten sei hier nur

[1]) J. M. KOLTHOFF und L. H. VAN BERK, Z. anal. Ch. **70**, 369. 1927. J. M. KOLTHOFF, Z. anal. Ch. **70**, 395. 1927. **71**, 235. 1927. J. Am. chem. Soc. **51**, 3273. 1929. Die Massanalyse, Berlin 1927. Vgl. auch W. BÖTTGER und K. O. SCHMIDT, Z. anorg. Ch. **137**, 246. 1924. R. BURSTEIN, Z. anorg. Ch. **164**, 219. 1927. [2]) Es seien noch folgende bis jetzt nur in der Dissertation von H. M. WEIR (München 1926) mitgeteilte Anwendungen der neuen Methode erwähnt: Titration von Alkalibromid und Silbernitrat (nicht Silberperchlorat) mit Phenosafranin als Indikator auch in schwach salpetersaurer Lösung, sowie in Gegenwart von Blei- oder Zinksalz. Weiterhin die Titration von Alkalichromat und Bleinitrat mit Orthochrom-T als Indicator. [3]) Von früheren diesbezüglichen Arbeiten sei hier genannt: K. KIESER, Diss., Freiburg i. Br. 1904. [4]) In den ersten vier Arbeiten sind die Adsorbentien in dem Zustand verwendet worden, wie sie bei der Titration entstehen, d. h. als Kolloide oder als frisch hergestellte Niederschläge, in den letzten drei Arbeiten wurden sie wie in der vorliegenden in Pulverform verwendet. [5]) Diejenigen von J. WALKER sind in einem Manuskript beschrieben.

dasjenige kurz mitgeteilt, was für die spätere Diskussion der entsprechenden Verhältnisse beim *Th* B von Bedeutung ist.

b) Beeinflussung der Farbstoffadsorption durch Elektrolyte.

Es sei von vornherein erwähnt, dass man sich dabei nicht mehr, wie das in dem ersten Stadium der Untersuchung der Adsorption der Ionen der Fall war, mit einer einfachen qualitativen Regel zu begnügen braucht, die besagt, ob ein betreffendes Ion an einem Niederschlag gut adsorbiert wird oder nicht. Vielmehr wurde bei diesen Untersuchungen die quantitative Seite entsprechend in Betracht gezogen, und es wurde in jedem einzelnen Falle näher untersucht, wie die an einem Niederschlag adsorbierte Menge eines Ions von verschiedenen Faktoren, in erster Linie von der Zusammensetzung der überstehenden Lösung, abhängt.

Gehen wir zunächst von einem salzartigen Adsorbens in Berührung mit reinem Wasser oder genauer gesagt, mit seiner gesättigten Lösung in reinem Wasser, d. h. von einem Äquivalentkörper, aus. Fügt man zu der Lösung ein Farbstoffsalz hinzu, so kann man allgemein sagen, dass jedes Farbstoffion (Anion oder Kation) eine gewisse Tendenz besitzt, an das Salz adsorptiv angelagert zu werden. Und zwar wird dafür in erster Linie[1]) die Anziehung zwischen dem Farbstoffion und dem entgegengesetzt geladenen Ion des Gitters massgebend sein. Der Einfachheit der Darstellung halber wollen wir uns zunächst auf einen bestimmten Fall, und zwar auf Silberhalogenide und Farbstoffanionen, beschränken, so dass man sich die Adsorption als eine Anlagerung des Farbstoffanions an die Silberionen der Gitteroberfläche vorstellen kann. Befinden sich nun in der Lösung auch überschüssige Halogenionen, so werden auch diese die Tendenz haben, an die Silberionen der Oberfläche angelagert zu werden und treten darin in Konkurrenz mit den Farbstoffanionen. Es wird nun einerseits von der relativen Adsorbierbarkeit, andererseits von den Konzentrationen der beiden Anionen abhängen, in welchem Masse ihre Adsorption erfolgt. Bei steigender Konzentration an Halogenionen, also auch bei steigender negativer Aufladung der Oberfläche, wird die Adsorption der Farbstoffanionen abnehmen, sie werden durch das gleichgeladene Halogenion von der Oberfläche verdrängt.

[1]) Betreffs anderer Zusatzkräfte vgl. Abschn. IV, 1.

c) Parallelismus zwischen Schwerlöslichkeit und Adsorbierbarkeit im Falle analoger Ionen.

Was nun die relative Adsorbierbarkeit verschiedener Ionen anbelangt, so hat sich beim Vergleich der halogensubstituierten Fluoresceinanionen untereinander und der Halogenionen untereinander in grossen Zügen auch hier ein Parallelismus zwischen Adsorbierbarkeit und Schwerlöslichkeit der betreffenden Silbersalze gut bewährt. So beträgt die Löslichkeit des Silbereosinats $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter[1]), die des Silbererythrosinats $1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter[2]). Entsprechend der etwa 50mal kleineren Löslichkeit des Silbererythrosinats findet man, dass das Erythrosinion an reinem Silberbromid wesentlich stärker adsorbiert wird als das Eosinion. So wurden[2]) z. B. an 1 g Silberbromid bei einer Konzentration der Lösung an Erythrosin von $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter von letzterem 13% adsorbiert, von Eosin aber bei einer fünfmal grösseren Konzentration (10^{-5} Mol/Liter) nur 5%.

Dass weiterhin, entsprechend der im Vergleich zum Silberchlorid kleineren Löslichkeit des Silberbromids Bromionen stärker an Silberbromid adsorbiert werden als Chlorionen, konnte durch eine Methode nachgewiesen werden, welche uns auch bei den weiter unten zu beschreibenden Untersuchungen an *Th* B sehr wertvolle Dienste geleistet hat. Sie besteht darin, dass die Adsorbierbarkeit eines Ions auf Grund seiner Fähigkeit beurteilt wird, die Adsorption eines anderen, in kleinen Konzentrationen leicht bestimmbaren Ions (colorimetrisch bestimmbare Farbstoffionen oder radioaktive Ionen) zu beeinflussen[3]). Die Beeinflussung kann sich entweder in einer Verdrängung von der Oberfläche im Falle gleichgeladener Ionen oder in einer Verstärkung der Adsorption im Falle entgegengesetzt geladener Ionen äussern. So ersieht man aus der Fig. 1a die Verdrängung des Erythrosinions von der Oberfläche des Silberbromids[4]) einerseits durch Brom- andererseits durch Chlorionen. Während an reinem Silberbromid unter den Bedingungen des Versuchs das Erythrosin zu 95% adsorbiert wird, nimmt die Adsorption mit steigender Konzentration von überschüssigem Kaliumbromid bzw. -chlorid in der Lösung ab. Aus dem stärkeren Einfluss des Kaliumbromids schliessen wir, dass das Bromion an

---

[1]) H. Dehio, Diss., 1926. [2]) Unveröffentlichte Versuche von J. Walker 1927. [3]) Auf die Möglichkeit, die Adsorption eines Stoffes durch seine verdrängende Wirkung auf ein adsorbiertes Radioelement zu untersuchen, hat H. Freundlich (Kapillarchemie, 4. Aufl., S. 301. 1922) hingewiesen. [4]) Versuche von H. M. Weir, 1926.

Silberbromid stärker adsorbiert wird als das Chlorion, was in diesem Falle qualitativ in gutem Einklang mit der Abstufung der Löslichkeit von Silberbromid und Silberchlorid steht[1]).

Ähnlich sind die Resultate für Silberjodid als Adsorbens. Aus der Fig. 1b[2]) ergibt sich für die verdrängende Wirkung auf das Ery-

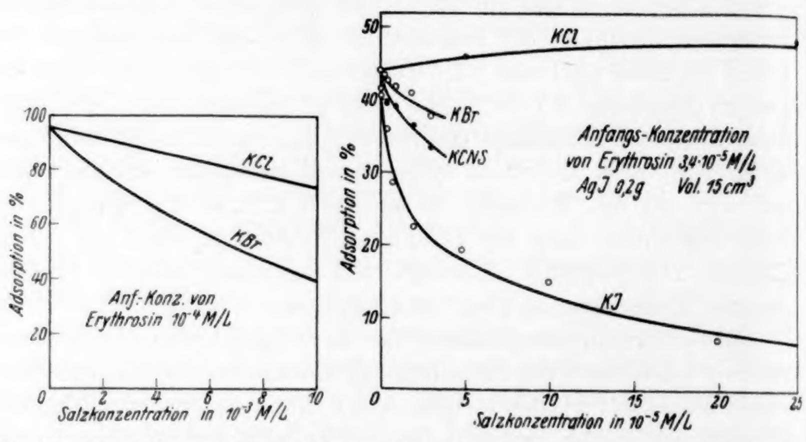


Fig. 1a. Adsorption von Erythrosin am *AgBr*.

Fig. 1b. Adsorption von Erythrosin am *AgJ*.

throsin und deshalb auch für die Adsorbierbarkeit der betreffenden Anionen am Silberjodid die Abstufung[3]):

$$J^- > CNS^- > Br^- > Cl^-.$$

[1]) Als in grossen Zügen antibat der Löslichkeit hat sich erwiesen die Adsorbierbarkeit auch von Silbersalzen verschiedener anorganischer und organischer Säuren am *AgJ* (J. S. Beekley und H. S. Taylor, J. physical Chem. **29**, 942. 1925) sowie von Alkalihalogeniden am *PbS* (C. A. Sloat und A. W. C. Menzies, J. physical Chem. **35**, 2022. 1931). Im letzten Falle liess sich kein Parallelismus zwischen der Adsorbierbarkeit und dem Grad kristallochemischer Verwandtschaft (Isomorphie im weiteren Sinne, vgl. dazu H. G. Grimm, Handb. d. Physik **24**, 588. 1926) finden.

[2]) H. Ketterl, Diss., München 1931.

[3]) Dabei ist zu bemerken, dass das Kaliumchlorid die Adsorption des Erythrosins am *AgJ* nicht erniedrigt, sondern sogar ganz schwach erhöht, was, wie nähere Untersuchungen (H. Ketterl, loc. cit. und H. Schneller, Diss., München 1931) unter Heranziehung zahlreicher Elektrolyte gezeigt haben, durch Überlagerung eines zweiten Effekts, den man als eine Steigerung der Aktivität des hochmolekularen Farbstoffs ansehen kann, zu deuten ist. Deshalb darf man aus einer Erhöhung der Adsorption etwa eines Farbanions durch einen Elektrolyten nicht ohne weiteres auf eine Adsorption des Kations des Elektrolyten schliessen. Eine Prüfung ergibt sich aber durch Heranziehung eines

d) Vergleich von Ionen verschiedener Konstitution.

In der eben angegebenen Reihe ist der Parallelismus zwischen Adsorbierbarkeit der Anionen und der Schwerlöslichkeit ihrer Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Adsorbens (Ag^+) nicht erfüllt, beim Vergleich des den Halogenionen nicht ganz analogen CNS^- mit Br^-. Denn die Löslichkeit von Silberthiocyanat ist deutlich grösser als die von Silberbromid (vgl. Tabelle 17). Dass CNS^- stärker Silberjodid adsorbiert wird als Br^- findet sich auch durch unsere Versuche mit *Th* B bestätigt (vgl. Fig. 8).

Dass beim Vergleich verschiedenartiger Ionen die Löslichkeit durchaus nicht der einzige Faktor ist, der über die Stärke der Adsorption entscheidet, geht besonders deutlich aus der Gegenüberstellung der Farbstoff- und Halogenionen hervor: Betrachtet man den Punkt der Kurve *KJ* Fig. 1b, bei dem die Adsorption des Erythrosins von 45% auf 22·5% gesunken ist, d. h. dieses durch das Jodion zur Hälfte verdrängt wurde, so kann man annehmen, dass hier die adsorbierten Mengen der Jod- und Farbstoffionen von derselben Grössenordnung sind[1]). Die zugehörige Gleichgewichtskonzentration der betreffenden Ionen in der Lösung ist für das Erythrosin $2·6 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter, für das Jodion ist sie etwas kleiner als die zugehörige Anfangskonzentration $2·2 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter, also auch wenig voneinander verschieden. Der ähnlichen Adsorbierbarkeit von Erythrosin und Jodion am Silberjodid steht nun die Tatsache gegenüber, dass das Silbererythrosinat 100mal leichter löslich ist als Silberjodid (vgl. Tabelle 17). Analog lässt sich aus Fig. 1a und 1b schliessen, dass, obwohl das Silbererythrosinat zweimal leichter löslich ist als das Silberbromid (vgl. Tabelle 17), die Adsorbierbarkeit des Erythrosinions am Silberbromid oder Silberjodid viel grösser als die des Bromions ist.

Man könnte zunächst geneigt sein, daraus zu schliessen, dass der Adsorption dieser grossen Farbstoffionen ein ganz anderes Prinzip

Farbkations. So kann man aus der Erhöhung der Adsorption von Erythrosin und der Erniedrigung der Adsorption des basischen Rhodamins 6 G an Silberbromid- und -jodid durch Silbernitrat schliessen, dass Silberionen an diesen Silberhalogeniden adsorbiert werden. Dagegen wirken Alkalinitrate auf die Adsorption sowohl von sauren als von basischen Farbstoffen erhöhend, hier ist somit der „Salzeffekt" ausschlaggebend.

[1]) Ganz gleich werden sie nicht sein, denn es ist wegen der verschiedenen Grösse der Ionen kaum anzunehmen, dass ein Erythrosinion genau durch ein Jodion verdrängt wird. Eine direkte Prüfung ist in Aussicht genommen.

zugrunde liegt als im Falle von kleinen Atomionen, und dass es sich im ersten Falle etwa um einen dominierenden Einfluss von nichtpolaren Kräften handelt. Dass aber den elektrostatischen Kräften zwischen Ionenladungen auch hier eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt, ersieht man aus der eben diskutierten Verdrängung des Erythrosinions durch negative Ionen und einer starken Erhöhung der Adsorption von Farbstoffanionen durch eine positive Aufladung des Niederschlags. Aus Fig. 2 ersieht man, wie durch steigende Mengen von überschüssigem Silbernitrat in Lösung die Adsorption von Eosin an Silberbromid ausserordentlich stark zunimmt. Ein lehrreiches Gegenstück zeigt das Verhalten des basischen Phenosafranins[1]): hier

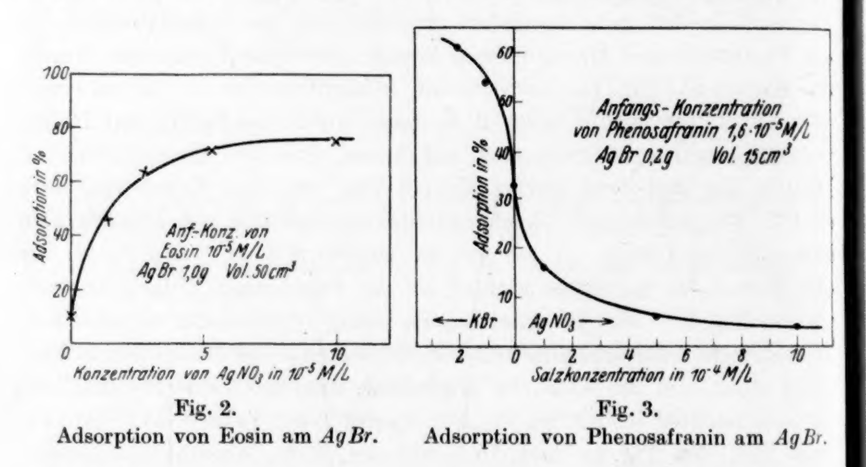


Fig. 2. Adsorption von Eosin am *AgBr*.

Fig. 3. Adsorption von Phenosafranin am *AgBr*.

wird die Adsorption des Phenosafraninkations durch überschüssige Bromionen erhöht, durch Silberionen erniedrigt (Fig. 3).

Zusammenfassend kann man über die Untersuchungen an Farbstoffen sagen, dass, in Analogie zu dem, was bei den früher erwähnten Versuchen von Fajans und v. Beckerath im Falle des *Th* B festgestellt wurde, die Adsorption von Farbstoffionen in hohem Masse abhängig ist von der Gegenwart anderer in der Lösung befindlicher, an dem betreffenden Adsorbens adsorbierbarer Ionen und von der durch sie bedingten Aufladung der Oberfläche. Insbesondere sei im

[1]) Nach Versuchen von H. M. Weir (1926) und H. Ketterl (1931). Ähnliche Versuche hat J. Hodakow (Z. physikal. Ch. **127**, 43. **129**, 128. 1927) unabhängig von uns in Zusammenhang mit der Theorie der neuen Titrationsmethode an dem System Silberchlorid—Methylviolett angestellt und ganz analoge Resultate erzielt.

Hinblick auf das nächste Kapitel betont, dass, wie schon allgemeine theoretische Gesichtspunkte leicht verständlich machen, die Adsorption eines Ions beim Übergang von positiver zu negativer Aufladung des Adsorbens sich vollkommen kontinuierlich ändert[1]) (vgl. Fig. 3).

3. Der Adsorptionssatz von Hahn.

O. Hahn wurde zu seinen neueren Arbeiten über die Fällung und Adsorption der Radioelemente durch seine wertvollen Bemühungen um die Herstellung hochemanierender Präparate[2]) geführt. Als Träger der emanierenden Substanz (*Ra*, *Th* X) verwendete er Niederschläge mit ganz besonders hoch entwickelter Oberfläche und zeigte dabei, dass die auf Adsorption beruhende Ausscheidung von Radioelementen aus einer Lösung mit solchen Präparaten sehr stark von der Oberflächenentfaltung abhängt. Dieser Faktor ist in den früheren Untersuchungen über das Verhalten der Radioelemente und auch bei der Formulierung der Fällungs- und Adsorptionsregel nicht berücksichtigt worden, und es ist das Verdienst von Hahn, auf dieses wichtige Moment auch in seinen späteren Arbeiten hingewiesen zu haben.

Ausser der Grösse der Oberfläche findet sich, wie Hahn mit Recht hervorgehoben hat, in der Formulierung der älteren Adsorptionsregel noch ein zweites, erst nachträglich erkanntes Moment unberücksichtigt, nämlich der bei der Adsorption von Radioelementen zuerst von Fajans und v. Beckerath nachgewiesene Einfluss des Ladungssinns des Adsorbens[3]). Hahn hat die betreffenden, im Abschn. 1 erwähnten Versuche an Silberhalogeniden bestätigt, den Einfluss dieses Faktors durch neue Versuche belegt und von diesem Standpunkt aus einige ältere Beobachtungen diskutiert. Insbesondere hat Hahn hervorgehoben, dass ein Verhalten, wie dasjenige des *Th* B gegen positiv geladenes *AgBr*, wo trotz der Schwerlöslichkeit der Ver-

[1]) Für diese Feststellung ist es ohne Belang, ob die Potentialdifferenz Oberfläche—Lösung den Wert Null für den Äquivalentkörper erlangt, oder, wie das beim *AgJ* festgestellt wurde (vgl. z. B. E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 225. 1929) beim gewissen Überschuss an der einen Ionenart.

[2]) O. Hahn und O. Müller, Z. Elektrochem. **29**, 189. 1923. O. Hahn, Lieb. Ann. **440**, 121. 1924. Naturw. **12**, 1140. 1924.

[3]) Horovitz und Paneth (loc. cit., S. 528) erwähnen zwar in ihrer Arbeit: „Neben dem Isomorphismus werden jedenfalls auch noch andere Einflüsse, z. B. die elektrische Ladung des Adsorbens von Wichtigkeit sein.“ Die von ihnen festgestellte Erhöhung der Adsorption, z. B. von *Th* B am *AgCl* durch einen Überschuss von *Cl*-Ionen erklären sie jedoch durch eine Verminderung der Löslichkeit des Adsorbens.

bindung des Radioelements mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Adsorbens keine merkliche Adsorption erfolgt, in Gegensatz zu der bisherigen Formulierung der Regel steht[1]).

Um nun die erwähnten Unvollkommenheiten zu beseitigen, hat Hahn eine von ihm als Adsorptionssatz bezeichnete Neuformulierung der älteren Regel vorgeschlagen, der wir uns aber aus gleich zu erwähnenden Gründen nicht anschliessen können. Dieser Satz lautet: „Ein Ion wird aus beliebig grosser Verdünnung an einem Niederschlag (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlag eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist[2]).“

Danach wird somit als eine Vorbedingung für die Adsorption eines Ions an einem Niederschlag angesehen, dass der Niederschlag eine dem zu adsorbierenden Ion entgegengesetzte Oberflächenladung aufweist. Wenn man aber, wie das ganz allgemein geschieht, unter Adsorption eines Ions (sei es eines Atomions oder eines komplizierter gebauten Ions) seine Anreicherung an einer Oberfläche versteht, so kann der Adsorptionssatz nicht als eine treffende Formulierung angesehen werden, welche alle bekannten Fälle der Ionenadsorption umfasst[3]). Denn erstens fragt sich sofort, wie überhaupt der Oberfläche eine Aufladung erteilt werden kann. Bisher wurde ja das Zustandekommen solcher Aufladungen oftmals[4]) auf die Anlagerung (Adsorption) von Ionen an neutrale Niederschlagsteilchen (z. B. Jodionen an Silberjodid) zurückgeführt. Nun scheint Hahn der Auffassung zu sein, dass an eine neutrale Oberfläche nur solche Ionen angelagert werden können und die Oberfläche aufzuladen vermögen, die entweder dem Gitter

[1]) Da auf die ältere Fällungsregel in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll, so sei nur nebenbei bemerkt, dass, wie Hahn betont hat, auch bei der Betrachtung der auf Adsorption beruhenden Ausscheidung eines Radioelements mit einem ausfallenden Niederschlag dessen Ladungszustand berücksichtigt werden sollte. Es ist nicht uninteressant festzustellen, dass, wie Fajans und v. Beckerath (loc. cit., S. 500) gezeigt haben, die ursprüngliche, rein empirische Formulierung der Fällungsregel durch Fajans und Beer (1913) dem so verschiedenen Verhalten, z. B. des *Th* B bei der Fällung von *AgBr* mit einem Überschuss von Ag^+ bzw. Br^- doch Rechnung trägt. [2]) Vgl. O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 162. 1929. [3]) O. Hahn hat sich neuerdings (Z. angew. Ch. **43**, 875. 1930) dieser Ansicht angeschlossen, er sagt: „auch der Adsorptionssatz kann die Gesamtheit der Vorgänge nicht restlos erklären“. [4]) Vgl. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. I, S. 196. 1925.

eigen sind (*Ag*⁺ an *AgBr*), oder zumindestens die Gitterionen isomorph zu ersetzen vermögen[1]). Sollte Hahn, was er aber nicht ausdrücklich hervorhebt, diese Art der Anlagerung nicht als Adsorption bezeichnen, so würde das jedenfalls mit dem bisherigen Brauch in Widerspruch stehen[2]).

Zweitens versagt die obige Formulierung öfter für die Adsorption von Farbstoffionen, welche, wie wir im Abschn. 2 gesehen haben, unter Umständen auch von Niederschlägen adsorbiert werden können, welche die gleiche Ladung wie das Ion aufweisen, z. B. Erythrosinanion an Silberbromid in Gegenwart von überschüssigem Kaliumbromid (Fig. 1a), obwohl es nach den dort mitgeteilten Resultaten keinem Zweifel unterliegen kann, dass auch bei diesen Farbstoffadsorptionen polare Kräfte, wenn auch nicht allein wirksam, so doch von grosser Bedeutung sind.

Wollte man jedoch den Hahnschen Adsorptionssatz ausschliesslich auf das Verhalten von in sehr kleinen Mengen zugänglichen radioaktiven Ionen anwenden, auf welche sich die Versuche von Hahn und seiner Mitarbeiter beschränken, so konnte man zur Zeit der Inangriffnahme unserer Untersuchung keine sicheren Widersprüche des Satzes mit der Erfahrung nachweisen. Doch schien es uns aus allgemeinen theoretischen Gründen auch für den Fall der radioaktiven Ionen wahrscheinlich zu sein, dass eine mehr oder weniger starke entgegengesetzte Aufladung der Oberfläche zwar den Grad und Stärke der Adsorption erhöht, jedoch nicht eine allgemeine conditio sine qua non für die Adsorption darstellt. Um diese Frage näher zu prüfen, war eine quantitative Untersuchung notwendig.

4. Kritik der bisherigen Untersuchungsmethodik der Adsorption von Radioelementen.

Die bisherigen, die Abhängigkeit der Fällung und Adsorption von Radioelementen von dem Ladungszustand des Adsorbens betreffenden Untersuchungen waren sowohl in bezug auf die Fragestellung als auch

[1]) Die Auffassung, dass an Kristallen diejenigen Stoffe (auch Farbstoffe) gut adsorbiert werden, die in Beziehung der Isomorphie (im weiteren Sinne) zum Adsorbens stehen, hat zuerst R. Marc (Z. physikal. Ch. **75**, 710. 1911. **79**, 71. 1912. **81**, 641. 1913) ausgesprochen. Wenn aber auch der Isomorphismus nicht nur eine Einlagerung, sondern zweifellos auch eine Anlagerung begünstigt, so muss es als unwahrscheinlich angesehen werden, dass er eine notwendige Vorbedingung der Anlagerung eines Ions an eine neutrale Oberfläche bildet. [2]) Vgl. z. B. die Darstellung der Arbeiten von R. Marc (loc. cit.) bei H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Auf., Bd. I, S. 314. 1930.

die Methodik im wesentlichen qualitativ. In den Versuchen von Fajans und v. Beckerath ist zwar durch Variation der Konzentration des überschüssigen Kaliumbromids versucht worden, den Einfluss der Stärke der negativen Aufladung des Silberbromids auf den Grad der Adsorption von *Th* B zu studieren, und es konnten Anhaltspunkte dafür gefunden werden, dass beide Grössen symbat sind. Ein genaueres quantitatives Studium war aber nicht möglich, da als Adsorbentien kolloidale Niederschläge zur Anwendung kamen, die für jeden einzelnen Versuch getrennt hergestellt wurden, so dass die Grösse der Oberfläche nicht reproduzierbar war. Bei den meisten Versuchen von Hahn und Mitarbeitern, aus welchen sich ähnliche Anhaltspunkte ergeben, wurde der Niederschlag in Gegenwart des Radioelements gefällt, so dass nicht nur die Oberfläche undefiniert, sondern auch mit der Möglichkeit von Einschlüssen zu rechnen war. Es enthält deshalb sowohl die ältere Regel als auch der Hahnsche Satz nur die qualitative Aussage „ein Ion wird gut (bzw. dann) adsorbiert ...“ usw.

Dazu befanden sich bei den meisten bisherigen Untersuchungen die nicht ausgefällten Ionen der zur Fällung benutzten Salze, z. B. im Falle der Fällung von Silberbromid die K^+ und die NO_3^- in der Lösung, wodurch die Möglichkeit von Komplikationen vorliegt. Dass es unter diesen Versuchsbedingungen nicht möglich ist z. B. die für die Beurteilung des Hahnschen Adsorptionssatzes „prinzipielle Entscheidung darüber“ zu treffen, „ob ein Ion an einem ungeladenen Gitter adsorbiert wird“[1]), sei an Hand der zum Zwecke der Herbeiführung einer solchen Entscheidung[2]) von Hahn und Imre durchgeführten Versuche erläutert.

Zur Herstellung elektrisch neutraler Niederschläge von *AgCl* und *AgBr* wurden mit Hilfe von auf 0·01 cm³ eingeteilten Pipetten „sehr genau äquivalente“ Mengen Silbernitrat und Halogenwasserstoffsäuren zusammengegeben. Daraus, dass die durch ausgiebige Wärmebehandlung koagulierten Niederschläge von dem Thalliumisotopen *Th* C″ praktisch nichts adsorbierten, wurde von Hahn und Imre geschlossen, dass von ungeladenem *AgCl* und *AgBr* das Thalliumion nicht adsorbiert wird.

1) Vgl. O. Hahn und L. Imre, loc. cit. 168. 2) Die Methodik der Ausfällung des Niederschlags in Gegenwart des Radioelements ist natürlich unentbehrlich, wenn es sich um die Entscheidung der anderen, O. Hahn besonders interessierenden, Frage handelt, welche Rolle bei der Mitausscheidung des Radioelements einerseits sein Einbau in das Gitter, andererseits die Adsorption an der freien Oberfläche des Niederschlags spielt.

Dieser Schluss ist aber nicht bündig. Denn selbst, wenn die zur Herstellung der Niederschläge benutzten Lösungen als absolut genau aufeinander eingestellt angesehen werden könnten, müsste man bei der angegebenen Genauigkeit der Pipetten und dem benutzten Gesamtvolumen mit der Möglichkeit eines Überschusses an *Ag*- bzw. Halogenionen in einer Konzentration bis zu $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ Äquiv./Liter und einer entsprechenden erheblichen[1]) Aufladung des Niederschlags rechnen. Dass die von HAHN und IMRE hergestellten Niederschläge in der Tat nicht ungeladen waren, ergibt sich aus ihren Angaben (S. 169), denn ohne die Wärmekoagulation „bleibt die Lösung auch nach langem Stehen wegen der noch vorhandenen negativen Oberflächenladung trübe und adsorbiert besonders bei den grossen Mengen Niederschlag das *Th* C'' sehr stark".

Da aber diese Überschussladung ohne ein Auswaschen des Niederschlags nicht weggebracht sein konnte, so kann es sich bei dem starken Sinken der Adsorption nach der Wärmekoagulation nur um einen Effekt der Oberflächenverkleinerung handeln.

Ein weiterer Einwand ergibt sich daraus, dass die Lösungen in bezug auf Wasserstoffionen 0·02 bis 0·4 norm. waren, wodurch eine etwaige Adsorption von *Th* C'' (Thalliumionen) an reinem Halogensilber in ähnlicher Weise beeinträchtigt sein könnte, wie dies die Versuche von FAJANS und v. BECKERATH, HAHN und IMRE und die unserigen, Abschn. III, 2, im Falle der Verdrängung des *Th* B durch Wasserstoffionen zeigen. Über das Verhalten von Thalloionen gegen reine Äquivalentkörper der Silberhalogenide lässt sich deshalb aus diesen Versuchen von HAHN und IMRE nichts Sicheres entnehmen, und in der Tat konnte H. KETTERL[2]) durch drei unabhängige Methoden zeigen, dass Tl^+ vom kristallisierten, mittels sehr gründlichem Auswaschen hergestellten Äquivalentkörper[3]) des Silberbromids wohl adsorbiert wird: durch direkte analytische Bestimmung des Thalliums, durch die Erhöhung der Adsorption von Eosinanionen am Silberbromid durch Tl^+ und seine erniedrigende Wirkung auf die Adsorption der Kationen von Phenosaphranin und Rhodamin G 6.

---

[1]) Vgl. z. B. K. FAJANS und W. FRANKENBURGER, Z. physikal. Ch. **105**, 255. 1923. E. LANGE und P. W. CRANE, loc. cit. E. LANGE und R. BERGER, Z. Elektrochem. **36**, 980. 1930. [2]) H. KETTERL, Diss., München 1931. [3]) Kürzlich wurde diese Methode der Herstellung des Adsorbens auch von L. IMRE (Z. physikal. Ch. (A) **153**, 262. 1931) angewandt.

Auch in vielen anderen Fällen haben die in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium an Farbstoffen ausgeführten Untersuchungen gezeigt (vgl. Abschn. I, 2), dass unter gut definierten Bedingungen Aufschlüsse erhalten werden können, welche weit über die Aussagen hinausgehend, ob ein Ion gut adsorbiert wird oder nicht, den Grad seiner Adsorption in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, insbesondere von der Anwesenheit fremder Ionen in der Lösung, quantitativ zu studieren erlauben. Es konnte nicht zweifelhaft sein, dass durch die Übertragung dieser Methoden auf die Adsorption der Radioelemente auch dieses Problem eine wesentliche Förderung erfahren würde.

II. Experimenteller Teil.

1. Allgemeines über die Methodik der Versuche und über ihre Deutung.

Als Adsorbentien wurden im Anschluss an eine Untersuchung von J. Walker[1]) über die Adsorption von Farbstoffen an kristallisiertem Silberbromid durchweg Proben von pulverförmigen, womöglich kristallinischen Niederschlägen angewendet, die für eine Versuchsreihe in grösserer Menge dargestellt wurden, so dass das Adsorbens bei den zu vergleichenden Versuchen stets dieselbe spezifische Oberfläche besass[2]). Zwecks genauer Definierung des Ladungszustandes der Oberfläche der Adsorbentien wurde grosser Wert darauf gelegt, dass sie in chemisch reiner Form vorliegen und die sie aufbauenden Ionen in möglichst genau äquivalenten Mengen enthalten (Äquivalentkörper, vgl. Abschn. II, 3).

Die Versuche bestanden in der Messung der Adsorption des Bleiisotopen Thorium B an verschiedenen schwerlöslichen Silbersalzen in Abwesenheit und in Anwesenheit von Fremdelektrolyten in Lösung. Daraus konnte man nicht nur direkte Schlüsse über die Adsorption von Bleiionen in verschiedenen Systemen ziehen, sondern es war möglich, auch indirekt zu Folgerungen über die Adsorption der Ionen der zugesetzten Elektrolyte zu gelangen, wobei das *Th* B nur als radioaktiver Indicator diente.

Wird durch Zusatz eines Elektrolyten die Adsorption des *Th* B erhöht, so wird daraus, in Analogie zu den Versuchen von Fajans und v. Beckerath sowie von Hahn und auf Grund der

[1]) Noch unveröffentlichte, im Sommersemester 1927 abgeschlossene Versuche.

[2]) Bei den so gearteten Niederschlägen kommen Änderungen der Oberfläche durch Koagulation oder Peptisation als Folge der Berührung mit Elektrolytlösungen nicht in Betracht.

Erfahrungen an Farbstoffionen, gefolgert werden, dass die Anionen des Elektrolyten adsorbiert wurden und dadurch die Oberflächenladung des Adsorbens negativer geworden ist[1]). Wird umgekehrt die Adsorption des *Th* B durch den Elektrolyten vermindert, so wird das auf eine verdrängende Wirkung der Kationen des zugesetzten Elektrolyten zurückgeführt und als Nachweis der Adsorption dieser Kationen an dem betreffenden Adsorbens betrachtet werden[2]).

2. Die Versuchsanordnung.

Das für die Versuche benutzte *Th* B wurde in üblicher Weise als aktiver Niederschlag aus einem Radiothorpräparat[3]) von etwa 0·1 mg γ-Strahlen-Radiumäquivalent, auf einem Platindraht gesammelt und mit Salpetersäure von der bei jedem Versuch angegebenen Konzentration c_s abgelöst.

Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, war es unbedingt notwendig in sauren Lösungen zu arbeiten, denn in neutralen und alkalischen Lösungen liegt das *Th* B scheinbar in kolloidaler Form[4]) vor, was eine unkontrollierbare Adsorption desselben an den Gefässwandungen zur Folge hat. So verursachte z. B. in einem Nullversuch schon ein Verdünnen einer neutralen *Th* B-Lösung mit Wasser einen Verlust von 30 bis 40% an *Th* B, was natürlich ein Arbeiten mit solchen Lösungen unmöglich macht. Deshalb weisen auch alle verwendeten Lösungen einen Gehalt von Salpetersäure (c_s der Tabellen) von mindestens 0·004 norm. auf. Dass diese Säurekonzentration ausreicht, zeigte sich nicht nur darin, dass in ihrer Gegenwart die Versuche stets gut reproduzierbar waren, sondern auch durch folgenden Kontrollversuch: wurde eine neutrale *Th* $B(NO_3)_2$-Lösung mit 2 g fei-

---

[1]) Ein eventuell vorhandener „Salzeffekt" wie er im Falle der hochmolekularen Farbstoffe näher studiert wurde (vgl. Fussnote 3 S. 106) wird dabei für das Atomion *Th* B^{++} als vernachlässigbar angesehen. Dieser Punkt erfordert allerdings noch eine direkte Untersuchung. [2]) Im allgemeinen werden beide Ionen des Elektrolyten im gewissen Grade adsorbiert und die benutzte Urtersuchungsmethode ergibt nur die Resultante der entgegengesetzten Einflüsse der beiden Ionenarten auf die Adsorption des *Th* B oder eines Farbstoffions. [3]) Der Auer-Gesellschaft, Berlin, insbesondere Herrn Direktor Dr. J. D'Ans, danken wir für die Herstellung des Präparats in hochemanierender Form nach einem Verfahren von Prof. O. Hahn. [4]) Näheres vgl. z. B. Fajans und v. Beckerath (loc. cit., S. 489) sowie Hahn und Imre [Z. physikal. Ch. loc. cit. S. 172], wo auch die frühere Literatur angegeben ist.

nem Seesand geschüttelt, so ergab sich in zwei Versuchen ein Verlust an *Th* B von 75 bzw. 83 %. In 0·004 norm. Salpetersäurelösung ergab derselbe Versuch keine merkliche Adsorption von *Th* B am Seesand. Auch aus Versuchen von HAHN und IMRE[1]) ergibt sich, dass sich dieser störende Faktor im Falle des *Th* B erst unterhalb etwa 0·001 oder 0·0005 norm. Wasserstoffionenkonzentration bemerkbar macht.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich folgendermassen: 5 cm³ der *Th* B-haltigen Stammlösung wurden mit Salpetersäure entsprechender Konzentration, in der gegebenenfalls der zu untersuchende Elektrolyt aufgelöst war, auf 25 cm³ verdünnt. Nach Zugabe des getrockneten Adsorbens (vgl. Abschn. II, 3) wurde auf der Maschine bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts geschüttelt[2]). Dieses wurde praktisch schon nach 15 Minuten erreicht [siehe z. B. Tabelle 2 für den Fall des *AgBr*[3])]. Nach dem Schütteln wurde die Lösung abgehebert und zentrifugiert. Danach wurden von der klaren Lösung Proben von 5 cm³ abpipettiert und auf schwach gewölbten Uhrgläsern eingedampft. Im parallelen Nullversuch wurde dasselbe Volumen der radioaktiven Stammlösung mit derselben Menge der zu untersuchenden Elektrolytlösung wie beim eigentlichen Versuch verdünnt, ohne Adsorbens geschüttelt, und es wurden davon ebenfalls Proben von 5 cm³ auf Uhrgläsern eingedampft. Die Aktivität der Eindampfrückstände auf den Uhrgläsern wurde mit Hilfe eines β-Strahlenelektroskops gemessen.

Da die zur Messung gelangenden β-Strahlen grösstenteils von *Th* C′ und *Th* C″ stammen, wurden die Aktivitätsmessungen erst nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen *Th* B und seinen Folgeprodukten, d. h. frühestens 8 Stunden nach der letzten vorgenommenen Operation, ausgeführt. Bei Messungen, welche zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, wurden die Aktivitäten beim Nullversuch und eigentlichen Versuch auf die gleiche Zeit graphisch interpoliert, und daraus der vom Bodenkörper adsorbierte prozentuelle Anteil des *Th* B ermittelt.

---

[1]) HAHN und IMRE, loc. cit., Tabelle 5, 6 und 7. [2]) Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgte bei Zimmertemperatur. [3]) Die langsamen, nach der erfolgten primären Adsorption eventuell stattfindenden sekundären Erscheinungen, welche z. B. durch Eindringen in Spalten oder durch Diffusion ins Innere des Adsorbens bedingt sein können, haben wir somit nicht untersucht. Vgl. darüber die sorgfältige Untersuchung von L. IMRE, Z. physikal. Ch. (A) 153, 262. 1931.

Gute Übereinstimmung zwischen Parallelversuchen wurde nur dann erreicht, wenn die Uhrgläser bis auf einige Zehntelmillimeter gleiche Tiefe hatten und, ebenso wie die übrigen Glasgeräte, möglichst fettfrei waren. Nur so konnten beim Eindampfen einigermassen gleichmässige Salzkrusten erzielt werden, wie dies für den Vergleich der Aktivitäten im eigentlichen Versuch und im Nullversuch, bei dem, wie schon erwähnt, die gleiche Menge von Salz zur Anwendung kam, von Wichtigkeit war. Bei Silbernitratlösungen waren allerdings auch bei der grössten Sorgfalt die Eindampfrückstände manchmal ziemlich unregelmässig[1]), was natürlich eine etwas geringere Genauigkeit dieser Versuche zur Folge hatte.

3. Die Präparate.

Als Adsorbentien wurden folgende Silbersalze benutzt: Silberbromid, Silberjodid, Silbersulfid, Silberjodat, Silberchromat, Silberoxalat, Silberphosphat. Die Niederschläge wurden durch Fällung gewonnen, und zwar Silbersulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte Silbernitratlösung, alle anderen durch doppelte Umsetzung von Silbernitrat mit den entsprechenden Kaliumsalzen. Die beiden zur Fällung benutzten (0·1 bis 0·2 mol.) Lösungen wurden stets in möglichst äquivalenten Mengen tropfenweise aus Büretten in ein grösseres Volumen Wasser gegeben. In dieser Weise wurde auch das Silberjodid als mikrokristalliner, sich schnell absetzender Niederschlag erhalten. Die Niederschläge wurden durch mindestens 80maliges Dekantieren mit je etwa 400 cm³ Wasser gewaschen, wobei spätestens nach dem 60. Male keine Fremdionen mit den empfindlichsten Reagentien nachgewiesen werden konnten[2]). So konnte z. B. im Falle des Silberbromids, das nach dem von J. Walker ausprobierten Verfahren aus konzentriertem Ammoniak umkristallisiert wurde, nach dem 50. Dekantieren im Waschwasser kein Ammoniak mit Nesslers Reagens nachgewiesen werden. Die so erhaltenen Präparate dürften sehr angenähert den für die spätere Diskussion der Resultate wichtigen Zustand des Äquivalentkörpers (vgl. Abschn. III, 3, b) darstellen. Zum Schluss wurde der Niederschlag auf einer Glasnutsche abfiltriert und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet.

[1]) Vgl. Fajans und v. Beckerath, S. 490. [2]) Vgl. E. Lange und P. W. Crane [Z. physikal. Ch. (A) 141, 225. 1929], welche gezeigt haben, dass ein als Silberkörper gefälltes Jodsilber nach 80maligem Waschen das dem Äquivalentkörper entsprechende elektrokinetische Potential hat.

Auf vollkommene Trockenheit der Adsorbentien wurde aus dem Grunde grosses Gewicht gelegt, weil, worauf schon F. Paneth und W. Vorwerk[1]) hingewiesen haben, bei ungenügender Trocknung die im Pulver eventuell vorhandenen Klümpchen beim Schütteln der Lösung bei weitem nicht so vollständig zerfielen, als dies bei scharf getrockneten Präparaten der Fall ist, was natürlich eine Unbestimmtheit der adsorbierenden Oberfläche zur Folge hatte.

Der Lichtzersetzlichkeit der Silbersalze Rechnung tragend wurden dieselben nur dem Licht einer Dunkelkammerlampe ausgesetzt. Das Abwägen der Adsorbentien wurde in einem schwarzen Wägegläschen vorgenommen, die Schüttelflaschen waren in schwarzes Papier gewickelt.

Die zur Beeinflussung der Adsorption des *Th* B verwendeten Präparate wurden, um die Verhältnisse möglichst vergleichbar zu gestalten, ausschliesslich als Kaliumsalze bzw. Nitrate angewendet.

4. Elektrokinetische Untersuchung einiger Präparate.

Eine der Fragen, die uns besonders interessierte, war, ob das Kation des *Th* B in Analogie zu den Farbstoffkationen in geeigneten Fällen nicht nur an negativ, sondern auch an positiv geladenen Niederschlägen adsorbiert werden kann. Es ist in der Tat gelungen, im Falle von Silberoxalat, Silberchromat, Silberphosphat und Silberjodat in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat eine beträchtliche Adsorption von *Th* B nachzuweisen. Nun lösen sich aber die erstgenannten drei Salze merklich in der als Lösungsmittel verwendeten, 0·004 norm. Salpetersäure (vgl. Tabelle 18), und da dadurch die Zusammensetzung der Lösung etwas kompliziert wird, wollten wir in Anbetracht der prinzipiellen Bedeutung dieser Versuche direkt und eindeutig feststellen, ob auch unter diesen Bedingungen die Adsorbentien durch die überschüssigen Silberionen positiv aufgeladen sind.

Den Ladungssinn der genannten Salze in Berührung mit Silbernitratlösungen bestimmten wir mit Hilfe eines etwas modifizierten Endosmometers nach Labes[2]) (siehe Fig. 4). Der Niederschlag wurde mit der betreffenden Lösung geschüttelt und in das U-Rohr des Endosmometers gefüllt. Durch Zentrifugieren wurde der Niederschlag zu einem festsitzenden Pfropfen zusammengepresst. Danach wurde der Apparat in der aus der Figur ersichtlichen Weise zusammengestellt.

[1]) F. Paneth und W. Vorwerk, Z. physikal. Ch. **101**, 445. 1922.
[2]) R. Labes, Z. physikal. Ch. **116**, 1. 1925.

I und *II* sind die zur Stromzuführung dienenden umkehrbaren Elektroden (*Cu* | gesättigte $CuSO_4$-Lösung), *H* ein Heber, gefüllt mit Agar-Agargel, das mit Kaliumnitratlösung bereitet war. Die Füllung und Bedienung des Apparats geschah in der von LABES beschriebenen Weise. Die Versuchslösung und die Kupfersulfatlösung in *I* waren durch eine Schicht von 10% iger Kaliumnitratlösung voneinander getrennt.

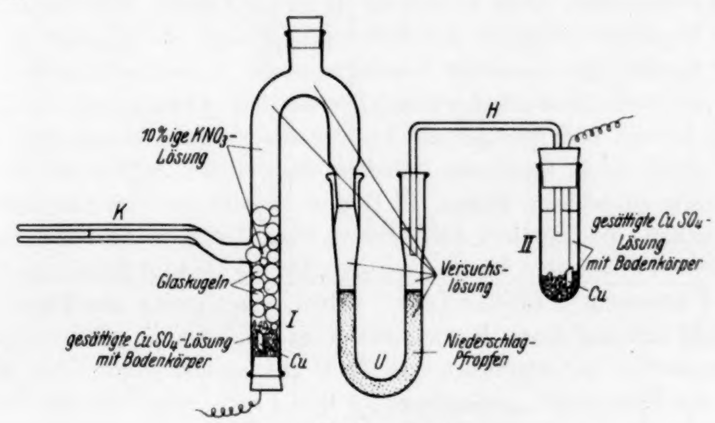


Fig. 4. Endosmometer.

Nachdem festgestellt wurde, dass der Meniscus im Kapillarrohr *K* sich von selbst nicht bewegt, also keine hydrostatischen Kräfte wirksam sind, wurde der Strom eingeschaltet und die Verschiebung des Meniscus beobachtet. Nach 1 Minute wurde der Strom kommutiert, wodurch die Verschiebung während der 2. Minute praktisch rückgängig gemacht wurde, was beliebig oft wiederholt werden konnte. Die Einzelheiten der Versuche gehen aus nachstehender Tabelle 1 hervor. Die Daten sind Mittelwerte von je zwei Versuchen mit unabhängigen

Tabelle 1. Elektroendosmotische Versuche. $c_s = 0{\cdot}004$ norm.

Bodenkörper	Versuchslösung $AgNO_3$ in Mol/Liter	Verschiebung im Kapillarrohr nach 1 Minute in mm	Angelegte Spannung in Volt	Stromstärke in Milliampere
Ag_2CrO_4 . . .	0·08	8·2	110	7·5
Ag_2CrO_4 . . .	0·025	6·6	110	3·5
$Ag_2C_2O_4$ . . .	0·025	5·6	110	3·0
$Ag_2C_2O_4$ . . .	0·006	3·6	110	1·5
Ag_3PO_4. . . .	0·005	0·9	220	1·1

Füllungen. Aus der Richtung der Verschiebung ergab sich, dass die Niederschläge in Gegenwart von überschüssigem $AgNO_3$ in der Tat in allen Fällen positiv gegen die Lösung geladen waren.

5. Die Resultate der Adsorptionsversuche.

Die Ergebnisse der Experimente sind in den folgenden Tabellen und Figuren zusammengefasst, und werden in den nächsten Kapiteln näher diskutiert. Hier sei nur an Hand der Tabelle 2 die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen gezeigt. Es handelt sich um vier unabhängig angesetzte Parallelversuche, in welchen nur die Dauer des Schüttelns verändert wurde. Die mittlere Abweichung vom Mittel (0·4) beträgt hier weniger als 1% der adsorbierten Menge von *Th* B.

Auch die in folgenden Tabellen angeführten Zahlen für die prozentuale adsorbierte Menge *Th* B sind Mittelwerte von vier Parallelversuchen. Die mittlere Abweichung vom Mittel bewegte sich im allgemeinen zwischen 1 bis 2%, bezogen auf die Gesamtmenge des *Th* B. Die Überschrift „Millimol/Liter“ neben dem Symbol der Elektrolyte bezieht sich auf deren Konzentration in der Lösung, mit welcher der Bodenkörper in Gegenwart von *Th* B geschüttelt wurde. Die Spalte mit der Überschrift „Adsorbiert *Th* B in Proz.“ zeigt, wieviel Prozent des vorgelegten *Th* B adsorbiert wurden. c_s ist die Salpetersäurekonzentration der Versuchslösungen. Die Ergebnisse sind in den entsprechenden Figuren auch graphisch dargestellt (Abszisse = erste Spalte der Tabellen, Ordinate = zweite Spalte; der Abszissenmassstab ist nicht bei allen Figuren der gleiche).

Tabelle 2. Adsorbens: 0·400 g $AgBr$. $c_s = 0{\cdot}004$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Schütteldauer in Min.	Adsorbiert *Th* B in Proz.
KBr	10	15	61·1
	10	25	61·2
	10	35	61·1
	10	60	60·3
			Mittel: 60·9 ± 0·4

Um sekundäre Komplikationen zu vermeiden, wurde bei den Versuchen die Konzentration der Versuchslösungen so gewählt, dass im Laufe der Versuche kein fremdes Salz ausfallen konnte. (Eine Ausnahme bildet die mögliche Ausfällung von verschwindend kleinen Mengen von $AgCl$ im Versuch Tabelle 3 bzw. von $AgBr$ und $AgSCN$ in Versuchen Tabelle 7.)

Tabelle 3 (siehe Fig. 5). Adsorbens: 0·400 g *AgBr*. $c_s = 0·004$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.	Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
KBr	0·0	1·8	KJO_3	3·2	1·6
	0·3	20·6		8·0	1·6
	0·8	27·2		16·0	1·3
	1·6	36·1			
	2·4	42·7	K_2SO_4	8·0	0
	4·8	49·1		16·0	0
	6·4	52·9	$K_2C_2O_4$	3·2	0
	10·0	60·6		8·0	0
	16·0	63·9		16·0	0
KCl	0·16	0·7	K_2CrO_4	0·8	0
	0·24	2·0		2·4	0
	0·32	3·3		3·4	6
	0·96	10·6		4·0	67
	2·4	16·1		8·0	69
	4·8	18·5	KH_2PO_4	1·6	0
	8·0	21·5		4·8	2·0
	16·0	21·5		8·0	2·0
Adsorbens: 1·500 g *AgBr*					
KCl	0·00	0·5			
	0·08	8·8			
	0·16	11·3			

Tabelle 4 (siehe Fig. 6). Adsorbens: 0·400 g *AgBr*. $c_s = 0·004$ norm.

Millimol/Liter		Adsorbiert *Th* B in Proz.
$KBr + Pb(NO_3)_2$		
5	0·00	51·0
5	$1 \cdot 10^{-6}$	50·9
5	$1 \cdot 10^{-5}$	50·8
5	$1 \cdot 10^{-4}$	49·2
5	$2 \cdot 10^{-3}$	36·7
5	$8 \cdot 10^{-3}$	20·7
5	$2 \cdot 10^{-2}$	14·1
5	$4 \cdot 10^{-1}$	2·1
$KBr + TlNO_3$		
5	$8 \cdot 10^{-3}$	31·1
5	$8 \cdot 10^{-2}$	18·7
5	$4 \cdot 10^{-1}$	16·4

Tabelle 5 (siehe Fig. 5). Adsorbens: 0·400 g *AgBr*. $c_s = 0·05$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
KBr	0·8	6·7
	3·2	17·0
	8·0	31·1
	16·0	38·2

Tabelle 6 (siehe Fig. 7).

Adsorbens: 0·400 g $AgBr$.

Millimol/Liter KBr	+ $Pb(NO_3)_2$	+ HNO_3	Adsorbiert *Th* B in Proz.
5	0·8 · 10^{-2}	4	20·7
5	0·8 · 10^{-2}	20	15·9
5	0·8 · 10^{-2}	50	9·0
5	0·8 · 10^{-2}	100	4·4

Tabelle 7 (siehe Fig. 8).

Adsorbens: 0·200 g AgJ. $c_s = 0·004$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.	Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
KJ	0·00	2·1	KBr	0·04	5·9
	0·05	43·9		0·08	10·6
	0·15	52·9	$KSCN$	0·05	11·1
	0·25	57·9		0·08	13·7
	0·80	67·2	$K_2C_2O_4$	8·0	1·8
	1·2	75·2		80·0	0·9
	2·4	78·6	K_2CrO_4	0·5	0
	16·0	84·8		1·6	0
KCl	8·0	0·9		3·2	0·7
	16·0	2·0		4·0	69
				8·0	89
Adsorbens: 0·600 g AgJ					
KCl	0·0	0			
	11·0	2·8			
	13·0	2·0			

Tabelle 8.

Adsorbens: 0·200 g AgJ.

$c_s = 0·004$ norm.

Millimol/Liter KJ	+ $Pb(NO_3)_2$	Adsorbiert *Th* B in Proz.
4	0	82·6
4	2 · 10^{-3}	48·0
4	2 · 10^{-2}	27·2
4	2 · 10^{-1}	2·7

Tabelle 9 (siehe Fig. 8).

Adsorbens: 0·200 g AgJ.

$c_s = 0·05$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
KJ	0·8	11·8
	3·2	30·0
	8·4	60·8
	16·0	73·8

Tabelle 10 (siehe Fig. 9).

Adsorbens: 0·200 g Ag_2S. $c_s = 0·004$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.	Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
KCl	0·0	0	KBr	0·008	2·5
	0·4	4·5		0·04	30·7
	0·8	8·1		0·08	82·7
	1·6	19·1		0·24	95·5
	3·2	41·2		1·6	97·6
	8·0	55·4		4·0	97·7
	16·0	72·7		8·0	98·6
$KSCN$	0·008	3·7	$K_2C_2O_4$	80·0	0
	0·16	85·6	KH_2PO_4	16·0	0
	0·8	96·9			
	3·2	98·0			
	8·0	98·6			

Tabelle 11 (siehe Fig. 9).

Adsorbens: 0·200 g Ag_2S.

$c_s = 0·05$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
KCl	0·8	2·1
	3·2	6·4
	8·0	17·7
	16·0	34·0

Tabelle 12.

Adsorbens: 0·200 g Ag_2S.

$c_s = 0·004$ norm.

Millimol/Liter KCl +	$TlNO_3$	Adsorbiert *Th* B in Proz.
16·0	0	72·7
16·0	$8 \cdot 10^{-5}$	38·7
16·0	$4 \cdot 10^{-4}$	5·2
16·0	$8 \cdot 10^{-3}$	2·1
16·0	$8 \cdot 10^{-2}$	2·2
16·0	$8 \cdot 10^{-1}$	0·4

Tabelle 13 (siehe Fig. 10).

Adsorbens: 0·200 g $AgJO_3$. $c_s = 0·004$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.	Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
$AgNO_3$	0·00	43·1	KJO_3	0·5	70·9
	0·16	26·8		1·6	94·1
	0·5	13·3		16·0	98·9
	1·6	0			
	16·0	0	$Ba(NO_3)_2$	0·8	24·0
				3·2	16·7
				8·0	12·7

Tabelle 14 (siehe Fig. 11). Adsorbens: *a* g Ag_2CrO_4. $c_s = 0·004$ norm.

a in Gramm	Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
0·050	$AgNO_3$	0·0	90·0
0·100		0·0	96·9
0·200		0·0	97·9
		4·0	95·8
		12·0	94·4
		16·0	91·2
		28·0	81·9
		32·0	75·1
		36·0	67·9
		48·0	58·0
		56·0	49·4
		72·0	26·7
		80·0	17·6

Tabelle 15 (siehe Fig. 11). Adsorbens: *a* g $Ag_2C_2O_4$. $c_s = 0·004$ norm.

a in Gramm	Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
0·050	$AgNO_3$	0·0	81·1
0·100		0·0	91·1
0·200		0·0	96·2
		4·0	91·3
		12·0	69·5
		16·0	60·9
		32·0	36·3
		52·0	11·1
		80·0	0·8
	$Ba(NO_3)_2$	0·16	95·1
		0·80	87·7
		1·60	85·1

Tabelle 16 (siehe Fig. 11). Adsorbens: 0·400 g Ag_3PO_4. $c_s = 0·004$ norm.

Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.	Elektrolyt	Millimol/Liter	Adsorbiert *Th* B in Proz.
$AgNO_3$	0·0	89·7	KH_2PO_4	0·8	89·7
	0·8	85·4		1·6	89·8
	1·6	78·8		3·2	89·6
	8·0	52·7		16·0	88·1
	16·0	21·2			
	32·0	8·2			
	44·0	3·2			
	87·0	5·7			

Tabelle 17.

Ionenlöslichkeit[1] c_i in Mol/Liter bei etwa 20° [2].

Substanz	c_i	Substanz	c_i
$AgCl$	$1 \cdot 10^{-5}$	TlJ	$2 \cdot 10^{-4}$
$AgBr$	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	Tl_2S	$2 \cdot 10^{-8}$
AgJ	$1 \cdot 10^{-8}$	$PbCl_2$[6]	$3 \cdot 10^{-2}$
$AgSCN$	$8 \cdot 10^{-7}$	$PbBr_2$[6]	$2 \cdot 10^{-2}$
Ag_2S	$1 \cdot 10^{-17}$	PbJ_2[6]	$1 \cdot 10^{-3}$
Ag_2CrO_4	$7 \cdot 10^{-5}$	$Pb(SCN)_2$	$1 \cdot 10^{-2}$
$Ag_2C_2O_4$	$1 \cdot 10^{-4}$	PbS	10^{-7}
Ag_3PO_4	$1 \cdot 10^{-5}$	$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-7}$
$AgJO_3$	$1 \cdot 10^{-4}$	PbC_2O_4	$5 \cdot 10^{-6}$
Ag_2SO_4[3]	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	$Pb_3(PO_4)_2$	10^{-8}
Ag_2-eosinat[4]	$5 \cdot 10^{-5}$	$Pb(JO_3)_2$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ag_2-erythrosinat[5] .	$1 \cdot 10^{-6}$	$PbSO_4$	$1 \cdot 10^{-4}$
$TlCl$	$1 \cdot 10^{-2}$	BaC_2O_4[7]	$4 \cdot 10^{-4}$
$TlBr$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$Ba(JO_3)_2$[8]	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 18.

Löslichkeiten in 0·004 norm. Salpetersäure[9].

Ag_3PO_4	0·0021 Mol/Liter
$Ag_2C_2O_4$	0·0006 „
Ag_2CrO_4	0·0021 „

[1]) Die bei schwer löslichen salzartigen Verbindungen meistens angewandten potentiometrischen oder konduktometrischen Löslichkeitsbestimmungen geben Aufschluss über Löslichkeitsprodukte bzw. über die Ionenlöslichkeiten (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 632), d. h. die Konzentrationen c_i der Ionen in gesättigter Lösung, welche auch für die vorliegende Arbeit von grösserem Interesse sind als die Gesamtkonzentration des Salzes. Die für eine Verbindung $A_m B_n$ angegebenen Werte c_i, sie sind z. T. noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet, sind unter der Voraussetzung, dass die Dissoziation in die Ionen A und B ohne Bildung von komplexen Ionen erfolgt, mit dem Löslichkeitsprodukt L durch die Beziehung verknüpft: $L = m^m \cdot n^n \cdot c_i^{m+n}$. [2]) Falls nicht anderes angegeben, stammen die Werte aus den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN—ROTH-SCHEEL, 5. Aufl. und den Ergänzungsbänden. [3]) Gesamtlöslichkeit. [4]) Unveröffentlichte Bestimmung von H. DEHIO, Diss., München 1926. [5]) Unveröffentlichte Bestimmung von J. WALKER (1927). [6]) Gesamtlöslichkeit, näheres über die Dissoziationsverhältnisse vgl. H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 387. 1931. [7]) Bodenkörper $BaC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$. [8]) Bodenkörper $Ba(JO_3)_2 \cdot H_2O$. [9]) Die Löslichkeiten wurden durch Eindampfen von je 20 cm³ der gesättigten Lösungen in Jenaer Glasschalen bestimmt. Jeder Wert ist ein Mittel von drei Parallelversuchen.

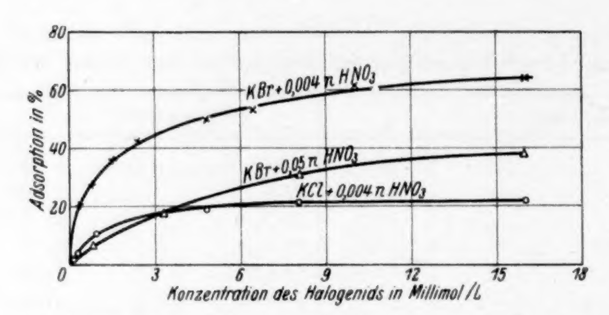


Fig. 5 (siehe Tabelle 3 und 5). Adsorption von *Th* B am *AgBr* (0·4 g).

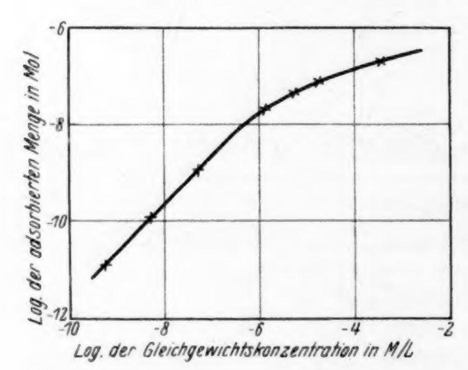


Fig. 6 (siehe Tabelle 4). Adsorption von $Pb(NO_3)_2$ (indiziert durch *Th* B) am *AgBr* (0·4 g).

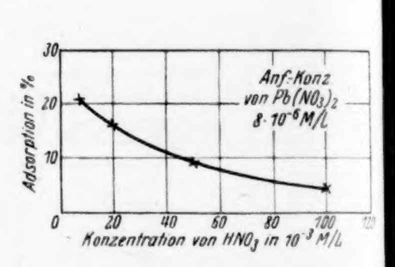


Fig. 7 (siehe Tabelle 6). Verdrängung von Bleiionen (indiziert durch *Th* B) von *AgBr* (0·4 g) durch *H*-Ionen.

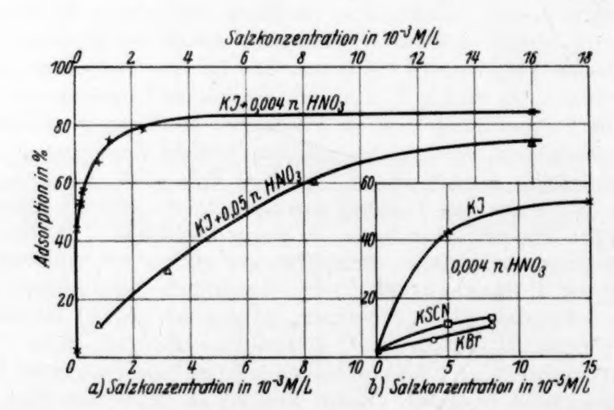


Fig. 8 (siehe Tabelle 7 und 9). Adsorption von *Th* B am *AgJ* (0·2 g).

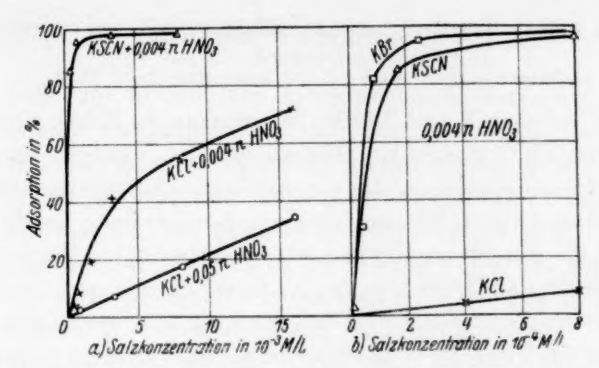


Fig. 9 (siehe Tabelle 10 und 11). Adsorption von *Th* B am Ag_2S (0·2 g).

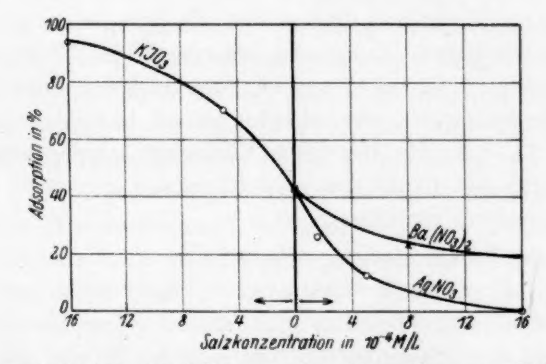


Fig. 10 (siehe Tabelle 13). Beeinflussung der Adsorption von *Th* B am $AgJO_3$ (0·2 g) durch KJO_3, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$.

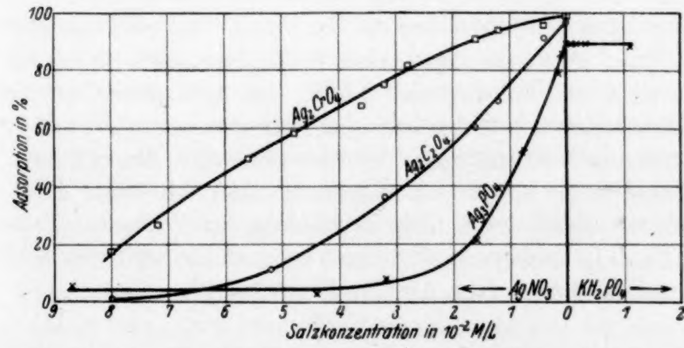


Fig. 11 (siehe Tabelle 14 bis 16). Adsorption von *Th* B am Ag_2CrO_4 (0·2 g), $Ag_2C_2O_4$ (0·2 g), Ag_3PO_4 (0·4 g).

III. Diskussion der Resultate.

1. Bemerkungen über einige kompliziertere Fälle.

In den Tabellen 3 und 7 fällt die sprunghafte Erhöhung der Adsorption von *Th* B sowohl an Silberbromid als auch an Silberjodid durch Zusatz von Kaliumchromat in Konzentrationen über 4 Millimol/Liter auf. Doch haben Kontrollversuche gezeigt, dass aus diesen Lösungen das *Th* B auch an Seesand adsorbiert wird, ein Zeichen dafür, dass hier wegen der Hydrolyse des Kaliumchromats und der dadurch hervorgerufenen Neutralisierung der zur Lösung hinzugefügten Säure ($c_s = 0{\cdot}004$ norm.) das *Th* B nicht mehr als Ion, sondern in kolloidaler Form (vgl. Abschn. II, 2) vorliegt, und wie es scheint an jeder Oberfläche adsorbiert werden kann.

Aus diesen Versuchen dürfen deshalb keinerlei Schlüsse über die uns hier interessierende Frage der Adsorption des *Th* B^{++}(Pb^{++})-Ions gezogen werden. Dass bei Chromatkonzentrationen unterhalb 3 Millimol/Liter die Adsorption unmerklich klein ist, beweist von neuem (vgl. Abschn. II, 2), dass die bei allen Versuchen angewandte minimale Säurekonzentration (0·004 norm.) vollkommen genügend ist, um das *Th* B in Ionenform zu halten.

In diesem Zusammenhang müssen auch die Versuche (Tabelle 14 bis 16, Fig. 11) erwähnt werden, in welchen als Adsorbens Silberchromat, -oxalat und -phosphat angewandt wurden, Niederschläge, die sich etwas in verdünnter Salpetersäure (siehe Tabelle 18) lösen. Der Säuregehalt der Lösungen wird dadurch zwar vermindert, aber nicht ganz neutralisiert, denn die in den Lösungen vorliegenden drei mehrbasischen Säuren sind in der angewandten Verdünnung in der ersten Stufe praktisch vollständig dissoziiert. Diese Verminderung des Säuregehalts der Versuchslösungen verursacht denn auch keine Unregelmässigkeiten im Verhalten des *Th* B. Das geht ausser aus der befriedigenden Reproduzierbarkeit der Versuche auch daraus hervor, dass wenn man 0·004 norm. Salpetersäurelösungen, die mit den obigen Salzen gesättigt wurden, mit feinem Seesand schüttelt, *Th* B nicht merklich adsorbiert wird. Die Ergebnisse der Versuche (Tabelle 14 bis 16, Fig. 11) können somit ohne Vorbehalt zu weiteren Schlüssen herangezogen werden (vgl. Abschn. IV, 2 und 3).

2. Einfluss von Wasserstoffionen und von gewöhnlichen Bleiionen auf die Adsorption von *Th* B.

Aus den im Abschn. III, 1 besprochenen Tatsachen folgt, dass man die durch Vergleich der Tabellen 3 und 5 (Fig. 5), 7 und 9 (Fig. 8), 10 und 11 (Fig. 9) sich ergebende starke Abnahme der Adsorption von *Th* B an Silberbromid (in Gegenwart von *KBr*), Silberjodid (in Gegenwart von *KJ*), Silbersulfid (in Gegenwart von *KCl*) durch Erhöhung der Säurekonzentration der Lösung von 0·004 auf 0·05 norm. nicht etwa dadurch erklären kann, dass bei $c_s = 0·004$ norm. das *Th* B zum Teil noch in kolloidaler Form vorliegen könnte.

Es liegt vielmehr die Annahme nahe, dass die Wasserstoffionen von den genannten Adsorbentien, zumindestens wenn diese durch die anwesenden Halogenionen negativ aufgeladen sind, adsorbiert werden und das *Th* B von der Oberfläche verdrängen. Diese Auffassung wird sichergestellt durch die Resultate der Tabelle 6 (Fig. 7). Es geht aus ihr für den Fall des *AgBr* hervor, dass auch in Gegenwart wägbarer Mengen von Bleinitrat die adsorbierte Menge von *Th* B und somit auch die des mit ihm isotopen Bleies durch Steigerung von c_s von 0·004 auf 0·1 norm. auf weniger als ein Viertel heruntergeht, d. h. es werden durch Wasserstoffionen adsorbierte Ionen des gewöhnlichen Bleies von der Oberfläche des Bromkörpers von *AgBr* verdrängt. Dass aber die verwendete Lösung von $8 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter Bleinitrat nicht nur für $c_s = 0·004$ norm., sondern auch ohne Säurezusatz optisch leer ist, haben wir uns durch eine direkte ultramikroskopische Prüfung überzeugt. Bei Zusatz von Ammoniak erhält man eine ultramikroskopisch leicht feststellbare Ausfällung von Bleihydroxyd.

Im Anschluss an diesen in Gegenwart von gewöhnlichem Blei ausgeführten Versuch seien noch weitere Versuche besprochen, bei welchen der Einfluss steigender Konzentrationen von gewöhnlichem Blei auf die Adsorption des *Th* B untersucht wurde. Beim Versuch Tabelle 4 (Fig. 6) handelt es sich im wesentlichen um eine Wiederholung eines von Fajans und v. Beckerath ausgeführten Versuchs, jedoch unter viel besser reproduzierbaren Bedingungen, indem statt eines negativ geladenen Bromsilbersols kristallisiertes Silberbromid verwendet wurde. Bei konstanter Bromionenkonzentration bleibt bis zu einer Gesamtbleikonzentration von etwa 10^{-7} Mol-Liter der adsorbierte Anteil (etwa 50 %) von *Th* B unabhängig von der Bleikonzentration konstant und gleich dem für reines *Th* B; wegen der Isotopie mit Blei heisst das, dass die adsorbierte Menge von Blei seiner Kon-

zentration in Lösung proportional ist. Nach der LANGMUIRschen Theorie ist das ja im Falle einer geringen Bedeckung der Oberfläche des Adsorbens mit dem adsorbierten Stoff durchaus zu erwarten. In Fig. 6, in der als Abszisse der Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration an Blei in der Lösung, als Ordinate der Logarithmus der adsorbierten Bleimenge aufgetragen ist, stellt die Adsorptionsisotherme bis zu $c = 10^{-7}$ Mol/Liter eine unter 45° geneigte Gerade dar.

Bei grösseren Bleiionenkonzentrationen wird gemäss der gewöhnlichen Gesetzmässigkeiten der Adsorption, der adsorbierte Bruchteil mit wachsender Konzentration immer kleiner und erreicht bei Bleikonzentrationen, die grösser sind als $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter, die Fehlergrenze (2%) der Messungen (vgl. auch Abschn. III, 3, d).

3. Beurteilung der Adsorbierbarkeit verschiedener Ionen auf Grund des Verhaltens von *Th* B.

a) Einige Beispiele für die Methodik der Deutung der Versuchsergebnisse.

Den eben besprochenen Einfluss von gewöhnlichem Blei auf die Adsorption von *Th* B kann man auch so ausdrücken, dass das *Th* B durch gewöhnliches Blei von der Oberfläche von Silberbromid verdrängt wird. Aus der Tabelle 8 ist die analoge Verdrängung des *Th* B durch Bleiionen von der Silberjodidoberfläche zu ersehen. In beiden Fällen rührt die verdrängende Wirkung daher, dass das Blei selbst adsorbiert wird. Man wird nicht fehlgehen, wenn man auch aus der Abnahme der Adsorption des *Th* B am Bromkörper des Silberbromids durch steigende Konzentration an $TlNO_3$ (Tabelle 4) auf Grund der in Abschn. II, 1 angegebenen Methode schliesst, dass *Th* B durch Thalloionen verdrängt wird, und zwar dadurch, dass auch die Thalloionen an negativ geladenem Silberbromid adsorbiert werden. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird ja dadurch bewiesen, dass, wie im Abschn. I, 4 erwähnt wurde, von H. KETTERL auf ganz anderem Wege der Nachweis geführt worden ist, dass Thalloionen selbst am Äquivalentkörper von Silberbromid adsorbiert werden.

Auf der anderen Seite folgern wir aus der erhöhenden Wirkung von *KJ*, *KSCN*, *KBr* auf die Adsorption von *Th* B an Silberjodid (vgl. Tabelle 7, Fig. 8), dass die betreffenden Anionen an Silberjodid adsorbiert werden und dieses negativ aufladen. Auch dieser Schluss steht in bester Übereinstimmung mit den Erfahrungen an Farbstoffen,

nämlich mit der verdrängenden Wirkung dieser Ionen auf Erythrosin (vgl. Fig. 1b).

In diesen Fällen finden sich also, ähnlich wie das schon bei dem Einfluss der Wasserstoffionen (Abschn. III, 2) der Fall war, die Aussagen der im Abschn. II, 1 angegebenen Methode zur Beurteilung der Adsorption von Ionen auf Grund ihres Einflusses auf die Adsorption von *Th* B durch andere Tatsachen bestätigt.

Auch im folgenden werden die Aussagen dieser Methode wiederholt durch Ergebnisse der Farbstoffadsorption gestützt werden.

Es wird nun in den nächsten Abschnitten gezeigt, dass es auf diesem Wege möglich ist, über die qualitative Feststellung der Adsorption der zugesetzten Ionen hinausgehend, den Grad der Adsorption in verschiedenen Fällen zu vergleichen. Hier seien nur noch die in mehrfacher Hinsicht lehrreichen Versuche Tabelle 10 (Fig. 9a und 9b) und 12 erwähnt. Der starke Anstieg der Adsorption des *Th* B an Silbersulfid durch die Gegenwart steigender Konzentrationen von KCl zeigt, dass Ag_2S befähigt ist, Chlorionen zu adsorbieren. Die Abnahme der Adsorption des *Th* B bei konstanter Konzentration von KCl durch Zusatz steigender Mengen von $TlNO_3$ zeigt hingegen, dass das durch Chlorionen negativ geladene Ag_2S befähigt ist, *Tl*-Ionen anzulagern. Aus der Regelmässigkeit und der Reproduzierbarkeit der Resultate der Tabellen 10 und 12 kann man schliessen, dass es sich hier tatsächlich um eine Adsorption von *Th* B an negativ geladenem Ag_2S und nicht etwa um irgendwelche chemische Veränderungen handelt. So ist auch eine Komplikation durch eine Ausfällung von $TlCl$ nicht zu befürchten, denn selbst bei der grössten angewandten Konzentration $8 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter $TlNO_3$ in Gegenwart von $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter KCl ist das Ionenprodukt $C_{Tl^+} . C_{Cl^-} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ (Mol/Liter)^2, während das Löslichkeitsprodukt des $TlCl$ (vgl. Tabelle 17) $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ (Mol/Liter)^2 beträgt.

b) Äquivalentkörper als Vergleichszustand der Adsorbentien.

Sowohl die bisherigen Resultate von Fajans und v. Beckerath sowie von Hahn und Mitarbeitern als auch unsere neuen Versuche lassen erkennen, dass die Beeinflussung der Adsorption von Radioelementen durch Elektrolyte in erster Linie auf die durch diese verursachten Änderungen der Oberflächenladung des Adsorbens zurückzuführen sind. Deshalb ist streng genommen eine Gegenüberstellung

verschiedener Systeme nur unter vergleichbaren Bedingungen der Oberflächenladung berechtigt und wäre theoretisch am einfachsten im Falle einer neutralen Oberfläche. Andererseits muss jedoch berücksichtigt werden, dass, wie es besonders im Falle von *AgJ* festgestellt wurde[1]), aber auch für andere salzartige Verbindungen in gewissem Grade anzunehmen ist, ein chemisch reiner Niederschlag gegen seine gesättigte Lösung in reinem Wasser eine einseitige (im Falle von *AgJ* eine negative) Ladung aufweisen kann, und dass gegebenenfalls, um die Oberfläche elektrisch neutral zu machen, ein Zusatz von Fremdelektrolyten notwendig wäre, welche wiederum die Verhältnisse komplizieren würden. Deshalb erscheint es uns derzeit als allein durchführbar, sowohl als vergleichbaren Zustand verschiedener Adsorbentien als auch als Bezugssystem für die Untersuchung des Einflusses von Fremdelektrolyten den „Äquivalentkörper" zu verwenden. Wir verstehen darunter ein aus einem Adsorbens und seiner gesättigten Lösung in reinem Wasser bestehendes System, in dem die entgegengesetzt geladenen Ionen des Adsorbens in äquivalenter Menge enthalten sind. Die meisten der von uns als Adsorbentien verwendeten Präparate (vgl. Abschn. II, 3) dürfen wohl mit einer für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung genügenden Annäherung als solche Äquivalentkörper angesehen werden.

Der zur Erhaltung des *Th* B in Ionenform in allen Versuchen erfolgte Säurezusatz von mindestens 0·004 norm. bedeutet allerdings[2]) eine gewisse Komplikation. Es dürfte sich aber wohl in den meisten Fällen um eine Verminderung der Adsorption des *Th* B handeln (vgl. Abschn. III, 2)[3]), welche dort, wo zwei verschiedene p_H angewandt wurden (vgl. Fig. 5, 7, 8 und 9), auch quantitativ abgeschätzt werden kann. So kann man aus Fig. 7 durch Extrapolation schliessen, dass für $c_s = 0$ die Adsorption etwa 25 % betragen würde, statt 20·7 % für $c_s = 0·004$ norm.

---

[1]) Vgl. besonders H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 53. 1928. E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 225. 1929.
[2]) Es kann auch nicht als ausgeschlossen hingestellt werden, dass nicht der eine oder andere der Niederschläge (z. B. Silberphosphat) infolge von Hydrolyse bei der ausgiebigen Waschung mit reinem Wasser einen gewissen Überschuss der entsprechenden Base ($AgOH$) oder Säure (PO_4H_3) enthält. Wir werden deshalb die Bezeichnung „Äquivalentkörper" öfter in Anführungszeichen setzen. [3]) Im Falle einiger Adsorbentien (z. B. bei Ag_2S, vgl. auch II, 4) können auch weniger übersichtliche Komplikationen vorliegen.

c) Vergleich der Adsorption an verschiedenen Adsorbentien.

Neben der elektrischen Aufladung ist für das Ausmass der Adsorption die Grösse der Oberfläche der Adsorbentien von Wichtigkeit. Diese kamen in den meisten unserer Versuche in einer Menge von 0·2 bzw. 0·4 g[1]) zur Anwendung. Die spezifische Oberfläche unserer Adsorbentien haben wir nicht bestimmt, und es kann nur für den Fall von *AgBr*, das nach einem von J. Walker ausprobierten Verfahren hergestellt wurde (vgl. Abschn. II, 3), auf Grund seiner mikroskopischen Abschätzung mitgeteilt werden, dass die spezifische Oberfläche etwa $2 \cdot 10^3$ cm²/1 g *AgBr* betrug. Für die anderen Präparate dürfte sie von ähnlicher Grössenordnung gewesen sein, doch lässt sich darüber nichts Sicheres aussagen.

Es ist deshalb ein Vergleich der mit verschiedenen Adsorbentien erhaltenen Resultate derzeit nur bei Auftreten sehr grosser Unterschiede zulässig. So kann man z. B. aus der Tatsache, dass das *Th* B von je 7 mg-Äquiv. der Äquivalentkörper im Falle von $AgJO_3$ (0·2 g) zu 43·1% (Tabelle 13), im Falle von $Ag_2C_2O_4$ (0·11 g) zu 92% (interpoliert aus den Werten der Tabelle 15 für 0·1 und 0·2 g) adsorbiert wird, nicht ohne weiteres schliessen, dass das letztere ein stärkeres Adsorptionsvermögen für *Th* B besitzt als das erstere. Dagegen ist man sicherlich berechtigt, zu schliessen, dass sowohl das $Th\text{B}^{++}$ als auch das JO_3^- wesentlich stärker von $AgJO_3$ als von *AgBr* adsorbiert werden. Denn[2]) einerseits wird die eben erwähnte Adsorption des *Th* B von 43·1% am Äquivalentkörper des $AgJO_3$ in Gegenwart von $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter an JO_3^--Ionen mehr als auf das Doppelte (94·1%) gesteigert, woraus die Adsorbierbarkeit von JO_3^- an $AgJO_3$ folgt. Andererseits überschreitet die Adsorption von *Th* B selbst an dem 10fachen der äquivalenten Menge von *AgBr* (1·5 g = 80 Millimol, Tabelle 3) nicht die Messungsfehler und lässt sich auch in Gegenwart von $16 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter von JO_3^- nicht mit Sicherheit nachweisen.

d) Vergleich der Adsorbierbarkeit von Kationen.

Die Adsorbierbarkeit verschiedener Kationen an einem bestimmten Adsorbens kann verglichen werden auf Grund ihrer Fähigkeit das *Th* B von der Oberfläche zu verdrängen. Zunächst sei die verdrän-

[1]) In vereinzelten Fällen wurden auch andere, zwischen 0·05 bis 1·5 g liegende Mengen benutzt. [2]) Alle Beobachtungen und deshalb streng genommen auch die obigen Schlüsse beziehen sich auf Lösungen mit $c_s = 0{\cdot}004$ norm.

gende Wirkung des gewöhnlichen Bleies diskutiert, woraus auch eine grössenordnungsmässige Abschätzung der Besetzungsdichte der Oberfläche mit Bleiionen ermöglicht wird. Wie aus Tabelle 4 (Fig. 6) zu ersehen ist, werden vom *Th* B am Bromkörper des *AgBr* unter den angegebenen Bedingungen bis zu einem Gehalt an gewöhnlichem Blei von etwa 10^{-4} Millimol/Liter konstant rund 50% adsorbiert. Ebenso gross ist natürlich der adsorbierte Anteil an gewöhnlichem Blei. In Gegenwart von $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter $Pb(NO_3)_2$ beträgt die Adsorption des *Th* B, also auch die des *Pb*, noch 25% (interpoliert aus den Zahlen der Tabelle 4). Da 25 cm³ der Lösung verwendet wurden, bedeutet das, dass an den 0·4 g *AgBr*

$$\frac{25 \cdot 25 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{100 \cdot 1000} = 1{\cdot}9 \cdot 10^{16} \text{ Bleiionen}$$

adsorbiert wurden.

Die Besetzungsdichte der Oberfläche mit *Pb*-Ionen sei in der Weise abgeschätzt, dass die Zahl der *Pb*-Ionen bezogen wird auf die Zahl der in der Oberfläche vorhandenen *Br*-Ionen. Dabei sei angenommen, dass die Kriställchen des *AgBr* von Oktaederflächen begrenzt sind, und zwar, dass in dem angewandten Bromkörper auch alle Silberionen der Oberfläche durch Bromionen bedeckt sind. Dann ergibt sich unter Zugrundelegung der oben angegebenen spezifischen Oberfläche des *AgBr* $2 \cdot 10^3$ cm²/g und der Zahl der Ionen in den Oktaederflächen des *AgBr* ($6{\cdot}92 \cdot 10^{14}$/1 cm²)[1] die Gesamtzahl der Bromionen für die verwandten 0·4 g zu $0{\cdot}4 \cdot 2{\cdot}10^3 \cdot 6{\cdot}9 \cdot 10^{14} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{17}$ Bromionen. Daraus die Besetzungsdichte

$$1{\cdot}9 \cdot 10^{16} : 5{\cdot}6 \cdot 10^{17} = 1/34.$$

Entsprechend findet man für die Bleilösung von der Konzentration $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter (Adsorption 14%) für die Besetzungsdichte $^1/_{15}$, was eine durchaus vernünftige Grössenordnung bildet.

Tabelle 19. Vergleich der verdrängenden Wirkung von Pb^{++}- und Tl^{+}-Ionen.

Adsorbens: 0·400 g *AgBr*. $c_{KBr} = 0{\cdot}005$ norm., $c_s = 0{\cdot}004$ norm.

Adsorbiert *Th* B in Proz.	c in 10^{-5} Mol/Liter	
	$Pb(NO_3)_2$	$TlNO_3$
50	0·0	0·0
31·1	0·33	0·8
18·7	0·95	8
16·4	1·2	40

[1]) Vgl. K. Fajans und W. Frankenburger, Z. physikal. Ch. **105**, 267. 1923.

Nun lässt sich auf Grund der Tabelle 4 und 19 die Adsorbierbarkeit von Tl^+ und Pb^{++} am Bromkörper des $AgBr$ vergleichen. Wie ersichtlich, müssen zur Erzielung eines bestimmten Verdrängungseffektes höhere molare Konzentrationen an Tl^+ als an Pb^{++} verwendet werden. Bei den kleinsten der zu vergleichenden Konzentrationen ist die von Tl^+ ($0{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$) nur etwas mehr als doppelt so gross als die von Pb^{++}. Infolge der höheren Ladung von Pb^{++} muss die Anzahl von adsorbiertem Tl^+ und Pb^{++}, die zur Ausübung desselben verdrängenden Effektes benötigt werden, in einem Verhältnis stehen, das für kleine Besetzungsdichten nahe 2 liegt. Da nun zur Verdoppelung der adsorbierten Menge die Konzentration mindestens auf das Doppelte gesteigert werden muss, kann man schliessen, dass bei den kleinsten Konzentrationen der Tabelle 19 die Adsorbierbarkeiten von Tl^+ und Pb^{++} wenig verschieden sind. Bei grösseren Konzentrationen bleibt die Wirkung von Tl^+ hinter der des Pb^{++} erheblich zurück.

In ähnlicher Weise lässt sich die Adsorbierbarkeit von Ag^+ mit der von Ba^{++} am Äquivalentkörper des $AgJO_3$ vergleichen. Die Herabsetzung der Adsorption des *Th* B von 43·1% auf 24% bzw. 12·7% erfolgt (vgl. Tabelle 13, Fig. 10) einerseits durch 0·8 bzw. 3·2 Millimol/Liter Bariumnitrat, andererseits bereits durch 0·25 bzw. 0·55 Millimol/Liter Silbernitrat. Berücksichtigt man noch, dass für die gleiche verdrängende Wirkung etwa doppelt soviel Ionen adsorbiert sein müssen von Ag^+ als von Ba^{++}, so lässt sich eindeutig schliessen, dass am $AgJO_3$ die Adsorbierbarkeit von Ag^+ grösser ist als die von Ba^{++}. Dagegen wird am „Äquivalentkörper" des Ag_2CrO_4 das Ba^{++} deutlich stärker als das Ag^+ adsorbiert. So wird hier (vgl. Tabelle 15, Fig. 11) z. B. die Adsorption des *Th* B herabgesetzt von 96·2% auf 85·1% durch $c_{Ba(NO_3)_2} = 1{\cdot}60$, und erst durch $c_{AgNO_3} = 6$ Millimol/Liter.

e) Vergleich der Adsorbierbarkeit von Anionen.

Ein Vergleich der Adsorbierbarkeit verschiedener Anionen lässt sich auf Grund ihres Einflusses auf die Adsorption von *Th* B nicht so eindeutig durchführen, wie dies im obigen für Kationen möglich war. Man kann zwar aus dem starken, die Adsorption des *Th* B an $AgBr$ erhöhenden Einfluss (vgl. Tabelle 3, Fig. 5) sowohl von KBr als auch von KCl folgern, dass Br^- und Cl^- am $AgBr$ adsorbiert werden. Doch könnte man daraus, dass der Effekt von Cl^- bei allen Konzentrationen schwächer ist als der von Br^-, nur dann eindeutig auf eine schwächere Adsorption von Cl^- an $AgBr$ schliessen, wenn

der Einfluss von adsorbierten Anionen ausschliesslich auf einer Begünstigung der Anlagerung von *Th* B an die eigenen Anionen der Gitteroberfläche infolge der Aufladung der letzteren beruhen würde. Indessen muss neben dieser Möglichkeit auch die der Anlagerung von *Th* B an die adsorbierten Anionen selbst im Auge behalten werden, und für diese Bindungsart ist natürlich die Natur des adsorbierten Anions (z. B. die Schwerlöslichkeit seiner Verbindung mit dem *Th* B) von Bedeutung. Wertvolle Schlüsse lassen sich aber auch im Falle von Anionen erzielen, wenn der Einfluss derselben auf die Adsorption von *Th* B mit dem auf die Adsorption des Anions eines Farbstoffs verglichen wird. So konnte aus der Stärke der Beeinflussung der Adsorption von Erythrosin durch Cl^- und Br^- (Fig. 1) im Abschn. I, 2 gefolgert werden, dass das Br^- stärker als Cl^- an $AgBr$ adsorbiert wird. Auf diese Abstufung ist also zum Teil wenigstens das eben erwähnte Ergebnis der Fig. 5 zurückzuführen, dass bei gleicher Konzentration von Cl^- und Br^- in der Lösung das *Th* B an $AgBr$ im ersten Falle schwächer als im zweiten adsorbiert wird. Inwieweit auch noch ein spezifischer Unterschied zwischen den beiden Systemen $(AgBr)Br^-$ und $(AgBr)Cl^-$ in bezug auf die Adsorption von *Th* B besteht, liesse sich nur durch grössere Variation der Versuchsbedingungen feststellen.

Ganz analog liegen, wie ein Vergleich der Fig. 1b und 8b (für KCl vgl. auch Tabelle 7) sofort zeigt, die Verhältnisse bei dem Einfluss von J^-, SCN^-, Br^-, Cl^- auf die Adsorption am AgJ von Erythrosin einerseits und *Th* B andererseits. Daraus dass in Gegenwart von erheblichen Konzentrationen von KCl selbst an einer vergrösserten Menge des Adsorbens eine Anlagerung von *Th* B nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, folgt, dass das Cl^- nicht merklich am AgJ adsorbiert wird (vgl. auch S. 106, Anm. 3).

Man kann es deshalb als sehr wahrscheinlich ansehen, dass auch im Falle des Ag_2S die im Vergleich zu Br^- und SCN^- schwächere Wirkung von Cl^- auf die Adsorption von *Th* B darauf zurückzuführen sei, dass Cl^- am Ag_2S schlechter als Br^- und SCN^- adsorbiert wird (vgl. Fig. 9, Tabelle 10).

Wie die Tabellen 3, 7 und 10 zeigen, lässt sich die Adsorption von *Th* B nicht merklich beeinflussen: durch $C_2O_4^{--}$ am $AgBr$, AgJ, Ag_2S; durch JO_3^- und SO_4^{--} am $AgBr$; durch KH_2PO_4 am $AgBr$ und Ag_2S. Man kann schon daraus mit erheblicher Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die genannten komplexen Anionen an die betreffenden

Adsorbentien nur in geringem Masse (verglichen etwa mit der Adsorption von Br^-) angelagert werden können. Ganz eindeutig ist aber dieser Schluss auf Grund des Verhaltens von *Th* B allein nicht, denn es ist zwar sehr wenig wahrscheinlich, aber noch nicht ganz ausgeschlossen, dass trotz einer negativen Aufladung des Niederschlags, z. B. von *AgJ* durch etwa adsorbiertes $C_2O_4^{--}$, das *Th* B nicht angelagert wird.

Eine gewichtige Stütze erhält jener Schluss jedoch im Falle von *AgBr* und *AgJ* dadurch, dass durch die Kaliumsalze von JO_3^-, $C_2O_4^{--}$, SO_4^{--} das Erythrosinanion nicht nachweisbar verdrängt wird[1]). Man kann also für die Adsorbierbarkeit der Anionen z. B. am *AgBr* die Reihe aufstellen:

$$Br^- > Cl^- > (JO_3^-, C_2O_4^{--}, SO_4^{--}).$$

IV. Theoretischer Teil.

1. Allgemeine Gesichtspunkte betreffend die Adsorption von Ionen an polaren Kristallen.

a) Adsorbierbarkeit und Schwerlöslichkeit.

Für die Aufnahme von Ionen aus einer Lösung in die Oberfläche des Äquivalentkörpers eines polaren Kristalls kommen zwei Mechanismen in Frage. Einerseits der von PANETH[2]) hervorgehobene kinetische Austausch zwischen dem zu adsorbierenden Ion und den eigenen Ionen des Kristalls von gleichem Vorzeichen. Man kann dies als einen Einbau in die Oberfläche betrachten, durch welchen bei Ionen gleicher Valenz keine Überschussladungen entstehen. Andererseits die im Anschluss an die HABERsche[3]) Vorstellung der aus der Oberfläche hinausragenden Valenzen von FAJANS diskutierte Anlagerung des Ions an das entgegengesetzt geladene Ion der Oberfläche. Für beide Arten der Vorgänge liess sich der von der älteren Adsorptionsregel behauptete Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit eines Ions und der Schwerlöslichkeit seiner Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Adsorbens plausibel machen. Die zuletzt von FAJANS und v. BECKERATH (loc. cit) über die Anlagerung der Ionen angestellten Betrachtungen müssen jetzt durch Berücksichtigung ins-

[1]) WEIR (loc. cit.) und KETTERL (loc. cit.). Nach den Versuchen des letzteren, besonders am *AgJ*, findet durch die genannten Salze sogar eine Erhöhung der Adsorption von Erythrosin, wohl infolge des „Salzeffekts" (vgl. Anm. 3, S. 106) statt.
[2]) F. PANETH, Physikal. Z. **15**, 924. 1914. [3]) F. HABER, J. Soc. chem. Ind. **33**, 50. 1914. Z. Elektrochem. **20**, 521. 1914.

besondere der neuen Erkenntnisse betreffend die Erscheinungen der Ionendeformation weitergeführt werden. Die Adsorptionsregel wurde damals folgendermassen begründet:

Die Schwerlöslichkeit kommt dann zustande, wenn die Gitterkräfte zwischen den Ionen bzw. die Gitterenergie gross sind im Vergleich mit den Hydratationskräften bzw. der Hydratationsenergie der Ionen[1]). Nun kommt es ja auch bei der Anlagerung eines Ions an das entgegengesetzt geladene Ion des Gitters einerseits auf die Wechselwirkung zwischen diesen Ionen an, andererseits müssen aber die Ionen teilweise wenigstens dehydratisiert werden[2]). Ist deshalb die Verbindung des zu adsorbierenden Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Gitters schwerlöslich, d. h. überwiegen bei ihrer Bildung die Gitterkräfte über die Hydratationskräfte, so kann man erwarten, dass auch diese adsorptive Anlagerung leicht erfolgt.

b) Einfluss der relativen Grösse der Ionen.

Der nach dem obigen zu erwartende Zusammenhang zwischen Schwerlöslichkeit und Adsorbierbarkeit kann, wie FAJANS und v. BECKERATH hervorgehoben haben, durch andere Faktoren kompliziert werden, wenn es sich um die Anlagerung von Ionen handelt, die dem

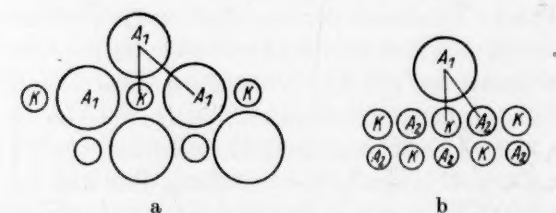


Fig. 12. Einfluss der relativen Grösse der Ionen auf die Oberflächenkräfte.

Gitter fremdartig sind. Denn bei der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen einem Ion und einer Oberfläche kommt es nicht nur auf die Anziehungskräfte zwischen dem Ion und dem entgegengesetzt geladenen Ion des Gitters, sondern auch auf Abstossungskräfte zwischen gleichgeladenen Ionen an. Handelt es sich um die Anlagerung des eigenen Ions (Fig. 12a), so sind auch diese Abstossungskräfte bei der Adsorption ganz vergleichbar mit denen bei der Bildung des Gitters. Handelt es sich aber um ein dem Gitter KA_2 fremdes Ion A_1 (Fig. 12b),

---

[1]) Vgl. dazu auch K. FAJANS, Z. Krist. **66**, 321. 1928. [2]) Wegen der weiteren Verfolgung dieses Gesichtspunktes vgl. E. LANGE und P. W. CRANE, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 225. 1929.

so müssen bei der Betrachtung der Schwerlöslichkeit der Verbindung KA_1 die abstossenden Kräfte zwischen den gleichen Ionen A_1 berücksichtigt werden, während bei der Adsorption zum Teil die Abstossungskräfte zwischen A_1 und A_2 wirksam sind. Von besonders grossem Einfluss wird dabei, wie von FAJANS und v. BECKERATH erwähnt wurde, die relative Grösse von A_1 und A_2 sein. Dieser Gesichtspunkt sei hier etwas näher erläutert.

In Fig. 12b ist der Fall dargestellt, dass an das schematisch angedeutete Ionengitter ein relativ zum Gitterabstand grosses Ion A_1 adsorbiert wird. Es ist beim Vergleich des Abstandes KA_1 einerseits mit A_1A_2 (b), andererseits mit A_1A_1 (a) ohne weiteres ersichtlich, dass im Vergleich zu den Anziehungskräften zwischen K und A_1 die Abstossungskräfte zwischen den Anionen eine relativ grössere Rolle spielen im Falle A_1A_2 (b) als bei A_1A_1 (a). Wir werden deshalb zu erwarten haben, dass die Adsorption von sehr grossen Ionen, selbst wenn die analoge Verbindung schwerlöslich ist, aus dem eben erwähnten Grunde benachteiligt wird.

Dies gilt naturgemäss erst recht dann, wenn die Adsorption nicht, wie eben betrachtet, auf einer Anlagerung des Ions an die Oberfläche, sondern auf seinem Einbau durch kinetischen Austausch beruht. In letzterem Falle handelt es sich um einen Übergang zum Einbau des Ions ins Innere des Gitters, d. h. zum Isomorphismus, dessen Bedeutung für die Erscheinungen der Fällung von Radioelementen neuerdings HAHN mit Nachdruck hervorgehoben hat[1]). Diese rohen Betrachtungen gelten zunächst nur für starre Ionen.

c) Einfluss der Deformation der Ionen.

Wenn wir nun den Einfluss der Deformation der Ionen[2]) berücksichtigen wollen, so muss vor allem hervorgehoben werden, dass die meisten, wenn nicht alle der hier als Adsorbentien benutzten schwerlöslichen Niederschläge keine typischen Ionengitter darstellen. In den Fällen nämlich, wo nichtedelgasähnliche Kationen (z. B. Ag^+) mit leicht deformierbaren Anionen (besonders den Halogenionen und

---

[1]) Vgl. auch H. R. KRUYT und P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 53. 1928. [2]) Unter Deformation der Ionen werden hier, wie in früheren Arbeiten, alle Veränderungen verstanden, welche die Ionen im Kraftfeld von Nachbarionen erfahren, also in erster Linie das Zustandekommen der Polarisation und der unpolaren Bindung. Vgl. K. FAJANS, Z. Krist. **66**, 321. 1928. H. G. GRIMM, Atombau und Chemie (Handb. d. Physik **24**).

dem Schwefelion) zusammentreten, machen sich starke Deformationseffekte geltend. Solche Verbindungen sind aus diesem Grunde schwerlöslich, denn die für die Schwerlöslichkeit notwendige, relativ zu der Hydratationsenergie der Ionen hohe Gitterenergie kommt dann zustande, wenn zu der COULOMBschen Energie der Anziehung zwischen den Überschussladungen der Ionen die gegenseitige Deformation eine beträchtliche Zusatzenergie liefert.

Wir haben also im Falle der hier betrachteten schwerlöslichen Adsorbentien, infolge der starken Deformation der Anionen durch die Kationen, mit typischen Übergangsfällen von der idealen Ionenbindung zur nichtpolaren (Silberhalogenide) oder metallischen [Silbersulfid[1])] Bindung zu tun. Ein gewisser Grad von Polarität ist aber in allen diesen Verbindungen enthalten, wie ja besonders ihre gute elektrolytische Leitfähigkeit zeigt, und deshalb wird für die Kräfte, welche zwischen einerseits der Oberfläche eines Niederschlags und andererseits einem an diese anzulagernden Ion herrschen, in erster Linie doch die elektrostatische Anziehung zwischen dem zu adsorbierenden Ion und dem entgegengesetzt geladenen mehr oder weniger stark deformierten Ion der Oberfläche massgebend sein. Aber es werden neue Faktoren hinzukommen, die den Parallelismus zwischen Adsorption und Schwerlöslichkeit beeinträchtigen können. Der Hauptgrund dafür liegt darin, dass die Deformationserscheinungen in der Oberfläche in mancher Hinsicht von denen innerhalb des Gitters abweichen. Das gilt sogar für eine idealisiert als vollkommen eben gedachte Oberfläche. Während nämlich innerhalb eines hochsymmetrischen Gitters ein Ion von mehreren Seiten in gleicher Weise von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben ist, so dass es nur zu einer nach mehreren Richtungen gleichmässigen Deformation kommen kann, weist ein selbst in einer so idealisierten Oberfläche befindliches Ion nach einer Richtung keinen Nachbar auf, so dass es in der dazu entgegengesetzten Richtung eine einseitige, und deshalb verstärkte, Deformationswirkung erfahren und ausüben wird. Das gilt natürlich in noch höherem Masse für ein an eine solche Oberfläche von aussen angelagertes Ion, für welches die Deformationseinflüsse im wesentlichen überhaupt nur nach einer Richtung wirksam sind.

Natürlich sind an einer realen Oberfläche die Verhältnisse viel komplizierter, die betonte Asymmetrie an der Oberfläche beim Ver-

[1]) G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. 34, 463. 1928.

gleich mit dem Inneren des Gitters bleibt aber im Durchschnitt erhalten. Aus diesem Grunde wird der Anteil der Deformationsenergie an der Arbeit, welche bei der Zusammenlagerung der Ionenarten K und A_1 resultiert anders sein, wenn es sich um eine adsorptive Bindung handelt (vgl. Fig. 12), als im Falle der Bildung des Gitters. Und zwar lassen sich folgende zwei extreme Fälle überschauen: Spielt die Deformationsenergie bei der Bindung der Ionen K und A_2 eine wesentlich grössere Rolle als im Falle der Vereinigung von K und A_1, so wird die Adsorption von A_1 im Vergleich zum Fall starrer Ionen durch diesen Faktor benachteiligt[1]). Im umgekehrten Falle wird die Adsorption begünstigt, und so ist es auch z. B. denkbar, dass selbst ein im Vergleich zu den Gitterabständen grosess, aber leicht deformierbares Ion gut adsorbiert wird, da es in der Richtung zu dem entgegengesetzt geladenen Ion der Gitteroberfläche eine infolge der Deformationswirkung zusätzliche Anziehung erfährt (siehe Fig. 13). Dies wird besonders dann der Fall sein, wenn es sich nicht um ein kugelsymmetrisches, sondern um ein Ion handelt, in dem die Überschussladung an einer Seite des Ions lokalisiert ist, wie das z. B. sicherlich bei den grossen organischen Farbstoffionen der Fluoresceinreihe der Fall ist, wo die negative Ladung in der Carboxylgruppe lokalisiert ist, so dass für diese Ionen von vornherein die in Fig. 13 angedeuteten Verhältnisse gelten.

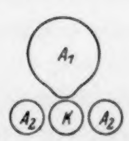


Fig. 13. Einfluss der Deformation der Ionen auf die Oberflächenkräfte.

Als ein die Adsorption begünstigendes Moment kommt im Falle der Farbstoffe noch folgendes hinzu: Es besitzen hier auch die der Überschussladung nicht unmittelbar benachbarten Teile des Ions, z. B. bei den halogensubstituierten Fluoresceinionen besonders die Halogenatome, eine erhebliche Polarisierbarkeit, so dass auch von den gleichgeladenen Ionen des Gitters Deformationswirkungen ausgehen, die die adsorptive Anlagerung des betreffenden Ions begünstigen. So ist es denkbar, dass grosse Ionen, falls sie sehr leicht deformierbar sind, gut adsorbiert werden, obwohl für wenig deformierbare grosse Ionen eine Benachteiligung bei der Adsorption im Vergleich zu kleinen Ionen zu erwarten ist.

Wie ersichtlich, kommt bei der Berücksichtigung der Deformation der Ionen eine Anzahl neuer, sich zum Teil in ihrer Auswirkung über-

[1]) Vgl. dazu S. 143, insbesondere Anm. 1.

schneidender Faktoren hinzu, durch welche der Parallelismus zwischen Adsorption und Schwerlöslichkeit kompliziert werden kann, deren Einfluss aber sich bei dem heutigen Stand der Kenntnisse quantitativ unmöglich abschätzen lässt. Man kann also nur so verfahren, dass man an Hand der Erfahrung prüft, inwieweit die Adsorptionsregel gilt und etwaige Abweichungen von ihr durch das Überwiegen des einen oder anderen Faktors plausibel zu machen versucht. Im folgenden Abschnitt soll in dieser Weise das hier vorliegende Material diskutiert werden.

Hier sei aber nochmals hervorgehoben, dass bei den obigen Betrachtungen vorausgesetzt wurde, dass das Adsorbens im Zustande des Äquivalentkörpers vorliegt, der ja allein für den Vergleich eines grösseren Materials geeignet ist. Dass eine mit dem Ion gleichsinnige Aufladung des Adsorbens die Adsorption erniedrigen, eine entgegengesetzte sie erhöhen muss, liegt auf der Hand. Wie sich aber dabei die spezifische Natur (Grösse, Struktur der Elektronenhülle, Deformierbarkeit) der die Oberfläche aufladenden Ionen auswirkt, ist ein Problem, das noch komplizierter ist, als das des Verhaltens des Äquivalentkörpers.

2. Prüfung der älteren Adsorptionsregel.

Hahn und seine Mitarbeiter haben in den letzten Jahren wiederholt hervorgehoben, dass sie in ihren Versuchen zahlreiche Fälle des Versagens der Adsorptionsregel feststellen konnten, in welchen ein Radioelement nicht adsorbiert wurde, obwohl es eine schwerlösliche Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Adsorbens bildet. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass es sich dabei überwiegend um Fälle handelt, in welchen der Niederschlag eine mit dem Ion gleichnamige Ladung[1]) trägt oder in besonders oberflächenarmer Form hergestellt wurde (es heisst z. B. Kristallisation von Gips, vgl. auch das im Abschn. I, 4 Gesagte), oder auch eine Verbindung von sehr geringer Polarität (z. B. das Schichtengitter HgJ_2) darstellt, während man sowohl bei der Formulierung der Adsorptionsregel als auch bei deren Begründung (vgl. Abschn. I, 1) vornehmlich polare Adsorbentien[2]) im Sinne hatte. Hahn und Imre haben auch die

[1]) Diese Unvollkommenheit der Formulierung der Adsorptionsregel ist bereits auf S. 109 hervorgehoben worden.

[2]) In der Formulierung von Horovitz und Paneth (loc. cit.) wird das Adsorbens „Salz oder Oxyd", in der von Fajans und v. Beckerath „Ionengitter" genannt. Da, wie der eine von uns seit 1923 wiederholt betont hat, zwischen typischen

Feststellung von H. M. WEIR, dass JO_3^-, CO_3^{--}, K_3PO_4 das Erythrosinanion von der Oberfläche des $AgBr$ (in Gegenwart des bei der Herstellung des Niederschlags vorhandenen KNO_3) nicht verdrängen, d. h. von diesen nicht adsorbiert werden, als im Widerspruch mit der Adsorptionsregel befunden. Nun ist zwar Ag_3PO_4 schwer löslich, aber das Ion PO_4^{--} ist, infolge von Hydrolyse, in der Lösung von K_3PO_4 nicht vorhanden. Ob das wenig beständige Ag_2CO_3 sich in der Oberflächenschicht bilden kann, ist sehr fraglich. Das Verhalten von JO_3^- stand jedoch infolge der Schwerlöslichkeit von $AgJO_3$ ($1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) im Widerspruch mit der Adsorptionsregel, und auch aus unserer Feststellung, dass die Adsorption des *Th* B am $AgBr$ sich durch JO_3^- nicht steigern lässt, folgt, dass JO_3^- am $AgBr$ nur sehr schwach adsorbierbar sein kann (vgl. Abschn. III, 3, c). Der Einwand von HAHN und IMRE ist hier also ganz berechtigt.

Eine analoge Abweichung von der Adsorptionsregel ist darin zu sehen, dass eine Adsorption von $C_2O_4^{--}$ am $AgBr$ und AgJ (vgl. Abschn. III, 3, e) nicht nachweisbar war. Im Sinne der Ausführungen in Abschn. IV, 1 (Fig. 12) können wir den Grund für die Abweichung darin suchen, dass die Ionen JO_3^- und $C_2O_4^{--}$ wesentlich grösser sind als Br^- und J^-. Die Tatsache, dass auch das Cl^- am AgJ nicht merklich adsorbiert wurde (Abschn. III, 3, e), welche ebenfalls im Widerspruch mit der Adsorptionsregel steht, lässt sich natürlich nicht in dieser Weise deuten. Hier könnte der Grund in der im Vergleich zu Cl^- wesentlich grösseren Deformierbarkeit von J^- liegen[1]). Denn in-

Ionengittern und ganz unpolaren Kristallen alle möglichen Übergänge existieren und gerade viele schwerlösliche Niederschläge solche Übergangsformen und keine typischen Salze darstellen (vgl. Abschn. IV, 1, c), erscheinen für die Formulierung der Adsorptionsregel als besonders geeignet die Ausdrücke „polarer Kristall“ (vgl. FAJANS und STEINER, Z. physikal. Ch. **125**, 309. 1927) oder „salzartige Verbindung“. Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, dass die experimentelle Untersuchung des Einflusses verschiedener Polarität der Adsorbentien auf die Adsorption von Radioelementen zielbewusst erst von HAHN und IMRE (Z. physikal. Ch. (A) **144**, 175. 1929) in Angriff genommen wurde. Es wäre von Interesse, wenn sich die Annahme dieser Forscher, dass die von ihnen beobachtete schwächere Ausfällung des *Th* B mit Hg_2Br_2 als mit $AgBr$ in erster Linie auf die weniger ausgesprochene Polarität von Hg_2Br_2 zurückzuführen sei, durch Erweiterung des Materials bestätigen liesse. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass mehrere der Abweichungen, welche HAHN von der älteren Fällungsregel festgestellt hat, darauf zurückzuführen sind, dass es sich dabei um Niederschläge schwacher Polarität (z. B. Kupferfumarat oder Kalomel) handelt.

[1]) Da mit der Deformierbarkeit der Halogenionen die Schwerlöslichkeit ihrer Silbersalze zunimmt, läuft diese Erklärung darauf hinaus, dass die Adsorbierbarkeit

folge letzterer ist ja die Polarität von AgJ gering, und es müsste mehr Energie verbraucht werden, um die Deformation von J^- durch Ag^+ in der Oberfläche teilweise rückgängig zu machen, als durch die Anlagerung von Cl^- gewonnen werden kann. Dieser Faktor dürfte übrigens auch für das eben erwähnte Verhalten der ebenfalls nicht sehr stark deformierbaren Ionen JO_3^-, $C_2O_4^{--}$ mitverantwortlich sein. Natürlich handelt es sich dabei nur um mögliche, nicht um bündige Erklärungen, auf Grund welcher sich in einem noch nicht untersuchten Falle das Verhalten mit Sicherheit voraussehen liesse.

Unsere Resultate betreffend die Adsorption von *Th* B selbst stehen nicht in einem ausgesprochenen Widerspruch zu der Regel, es genügt die Bedingung „schwer löslich" zu ersetzen durch „sehr schwer löslich". Denn die Adsorption von *Th* B liess sich zwar nicht mit Sicherheit nachweisen an dem Äquivalentkörper von $AgBr$ (Fig. 5) und AgJ (Fig. 8), sie ist aber sehr erheblich an $AgJO_3$ (Fig. 10), $Ag_2C_2O_4$, Ag_3PO_4 und Ag_2CrO_4 (Fig. 11). Nun beträgt die Löslichkeit von $PbBr_2$ und PbJ_2 (vgl. Tabelle 17) $2 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter, die der Bleisalze mit den vier übrigen Anionen ist jedoch wesentlich kleiner und liegt zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-8} Mol/Liter.

Neben der Schwerlöslichkeit der betreffenden Bleisalze dürfte in letzteren Fällen begünstigend auf die Adsorption auch der Umstand wirken, dass die Anionen der Adsorbentien $AgJO_3$, $Ag_2C_2O_4$, Ag_3PO_4, Ag_2CrO_4 gross sind im Vergleich zu *Th* B, so dass hier im Gegensatz zu den Verhältnissen der Fig. 12b, im Sinne der Ausführungen im Abschn. IV, 1b, die Abstossungskräfte zwischen *Th* B^{++} und dem Ag^+ der Oberfläche eine kleinere Rolle spielen als im Gitter der Bleisalze selbst.

Im Falle des Silberchromats haben O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer[1]) gezeigt, dass es bei Ausfällung aus der Lösung das *Th* B in sein Gitter aufzunehmen vermag (nach Hahn Mischkristallbildung), was natürlich auch die Anlagerung an dem fertigen Niederschlag durch kinetischen Austausch begünstigt.

Aus den hier besprochenen Tatsachen folgt in Übereinstimmung mit den theoretischen Ausführungen in Abschn. IV, 1 und mit dem, was im Absatz I, 2, d über die Adsorption von Ionen, welche in bezug

---

eines Ions benachteiligt wird, wenn seine an sich schwerlösliche Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Adsorbens leichter löslich ist als letzteres und umgekehrt. Vgl. dazu auch F. Paneth, Physikal. Z. 15, 924. 1914.

[1]) O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer, Ber. Berl. Akad. 30, 547. 1930.

auf die Konstitution sehr verschieden sind, gesagt wurde, dass die Schwerlöslichkeit nicht den einzigen massgebenden Faktor für die Adsorbierbarkeit bildet, und sie kann unter Umständen durch andere Faktoren so stark übertönt werden, dass man in Bestätigung der Ansicht von Hahn Fälle finden kann, in welchen sich eine Adsorption eines Ions an einem Äquivalentkörper nicht nachweisen lässt, obwohl es vom Standpunkt der Adsorptionsregel auf Grund der Schwerlöslichkeit gut adsorbiert werden sollte.

3. Prüfung des Adsorptionssatzes von Hahn.

Nach dem im Abschn. I, 3 zitierten Adsorptionssatz von Hahn kann ein Ion nur dann an einer Oberfläche adsorbiert werden, wenn diese eine Aufladung entgegengesetzten Vorzeichens wie das Ion trägt. Es wurde dort und in Abschn. I, 4 schon erwähnt, dass zur Zeit der Inangriffnahme unserer Versuche dieser Satz sich mit Sicherheit weder beweisen noch widerlegen liess, wenn man von dem Verhalten der Farbstoffionen absehen wollte, welches dem Satz strikte widerspricht. Über die Adsorption von anderen Ionen, insbesondere der der Radioelemente, lagen keine Versuche vor, bei denen auf den für die Prüfung des Satzes wesentlichen Zustand des Adsorbens genügend Rücksicht genommen worden wäre.

Nun finden wir, dass das *Th* B nicht nur an dem „Äquivalentkörper“, sondern auch in Gegenwart eines Überschusses von Ag^+ an $AgJO_3$, $Ag_2C_2O_4$, Ag_3PO_4 und Ag_2CrO_4 in erheblichem Masse (Fig. 10 und 11) adsorbiert wird. Im Falle der drei letzten Adsorbentien haben wir uns dabei durch direkte elektroendosmotische Versuche überzeugt (vgl. Abschn. II, 4), dass die angewandten Niederschläge unter den Versuchsbedingungen[1]) eine positive, d. h. mit dem *Th* B gleichnamige Ladung tragen. Versteht man also, wie allgemein üblich, unter Adsorption eines Ions seine Anreicherung an der Oberfläche, so müssen auch diese Beobachtungen als dem Adsorptionssatz direkt widersprechend angesehen werden.

Nun vertritt Hahn die Meinung, dass eine solche im Gegensatz zu dem Adsorptionssatz stehende Anreicherung von Ionen an einer neutralen oder gar mit dem Ion gleichnamig geladenen Oberfläche nur dann möglich ist, wenn das Ion in das Gitter des Adsorbens iso-

[1]) Ein Vergleich der Tabelle 1 mit der Fig. 11 lehrt, dass bei den für die elektroendosmotischen Versuche angewandten Konzentrationen an $AgNO_3$ die Adsorption von *Th* B bis 86% beträgt.

morph eingebaut werden kann. Im Falle von Ag_2CrO_4/Th B scheint dies nach Versuchen von HAHN und MUMBRAUER (loc. cit.) zuzutreffen, jedenfalls haben sie gezeigt, dass sich das *Th* B in der Masse des Niederschlags verteilt (vgl. dazu den Schluss dieses Abschnittes). Sollte durch entsprechende Versuche sich Ähnliches auch für die übrigen drei der eben genannten Fälle der Adsorption von *Th* B beweisen lassen, so würde wohl das derzeit vorliegende Material verträglich sein mit einer Fassung des HAHNschen Adsorptionssatzes, welche eine entgegengesetzte Ladung als Vorbedingung der Adsorption auf solche Ionen beschränkt, welche sich in dem Gesamtvolumen des Adsorbens verteilen können, und zwar lediglich für den Fall der in äusserster Verdünnung zugänglichen Radioelemente.

Für die in wägbaren Mengen zugänglichen Ionen lässt sich jedoch die entgegengesetzte Ladung als notwendige Vorbedingung der Adsorption auch dann nicht aufrecht erhalten, wenn man sie auf Ionen beschränken wollte, welche die Ionen des Adsorbens isomorph nicht vertreten können, und wenn man von Farbstoffionen absehen wollte. Denn einerseits konnten wir in unseren Versuchen an „Äquivalentkörpern" nachweisen: die Adsorption von Ba^{++} durch seine verdrängende Wirkung auf *Th* B am $AgJO_3$ (vgl. Fig. 10) und $Ag_2C_2O_4$ (Tabelle 15), die Adsorption von Cl^-, Br^-, SCN^- durch ihre die Adsorption von *Th* B erhöhende Wirkung am Silbersulfid. Andererseits erscheint eine Mischkristallbildung zwischen wägbaren Mengen der Jodate bzw. Oxalate von Barium mit denen von Silber, oder von Silbersulfid mit den Silberhalogeniden bzw. Silberrhodanid wegen dem durch die verschiedene Wertigkeit der betreffenden Ionen bedingten abweichenden Bautypus der genannten Verbindungen als überaus unwahrscheinlich[1]).

Das schliesst aber nicht aus, dass in solchen Fällen die Aufnahme der winzigen Mengen von Radioelementen in einen ausfallenden Niederschlag doch erfolgen kann, und zwar sei es durch homogene Verteilung innerhalb des Gitters (echte Mischkristallbildung) oder durch Anlagerung an Störungsstellen[2]). Von Interesse in diesem Zusammenhang könnte auch die Komplexbildung sein, wie sie durch FROMHERZ[3]) für den Einbau von Spuren von ein- und mehrwertigen Schwermetallionen in kristallisierte Alkalihalogenide in den POHLschen Phosphoren fest-

[1]) Vgl. H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. **28**, 75. 1922. V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII. 1926. [2]) Vgl. auch die „anomalen Mischkristalle". K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS, Chemie der Erde **5**, 437, 529, 554. 1930. [3]) H. FROMHERZ, Z. Elektrochem. **37**, 553. 1931.

gestellt wurde. Im Sinne letzterer Möglichkeit spricht der Umstand, dass nach HAHN und MUMBRAUER zwar das zur Komplexbildung neigende ThB^{++} in das Gitter des Ag_2CrO_4 aufgenommen wird, nicht aber das edelgasähnliche Ra^{++}.

Man kann erwarten, dass die weiteren Untersuchungen von HAHN nach dieser Richtung noch sehr wertvolle Aufschlüsse bringen werden.

4. Die Abhängigkeit der Ionenadsorption von den Löslichkeitsverhältnissen und von der Oberflächenladung.

Die in den Abschn. IV, 1 bis 3 mitgeteilten theoretischen Überlegungen und experimentellen Feststellungen zeigen übereinstimmend, dass die Adsorption von Ionen an salzartigen Stoffen eine Erscheinung darstellt, die von zahlreichen Faktoren abhängig ist, nämlich von der Grösse der Oberfläche, der Gegenwart von Fremdelektrolyten, welche in erster Linie durch Veränderung des Ladungszustandes der Oberfläche wirken, von der Löslichkeit der Verbindung des zu adsorbierenden Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Adsorbens, von der relativen Grösse und Deformierbarkeit der beteiligten Ionen, von Isomorphieerscheinungen[1]), schliesslich hängen die Feststellungen zum Teil auch davon ab, ob es sich um die Untersuchung von Ionen der nur in äusserster Verdünnung zugänglichen Radioelemente oder um in wägbaren Mengen vorliegende Ionen handelt. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass weder die ältere Adsorptionsregel noch der Adsorptionssatz, welche je nur einen Faktor hervorheben, geeignet sind das Gesamtgebiet zu beherrschen. Diese zwei Faktoren, Schwerlöslichkeit und elektrische Ladung, sind aber doch in vielen Fällen von so erheblicher Bedeutung, dass es lohnt eine Formulierung zu versuchen, welche unter Berücksichtigung dieser zwei Faktoren in vergleichbaren Fällen einem umfangreichen Material gerecht wird.

Für einen ersten Überblick über das in der vorliegenden Arbeit besprochene Versuchsmaterial, und zwar unabhängig davon, ob es sich um die Adsorption von Th B oder anderen Ionen handelt, erweisen sich nun folgende, an die früheren Ergebnisse von PANETH, FAJANS, HAHN und ihren Mitarbeitern sich anlehnende Regelmässigkeiten als geeignet:

1. Ein Ion wird aus wässeriger Lösung am „Äquivalentkörper" eines salzartigen Adsorbens nur dann gut adsorbiert[2]), wenn es mit

---

[1]) Diese Faktoren weisen auch untereinander vielfältige Beziehungen auf.

[2]) Unter „gut adsorbiert" werden hier im Falle von Th B Adsorptionseffekte

dem entgegengesetzt geladenen Ion des Gitters eine schwerlösliche oder schwerdissoziierbare Verbindung bildet[1]).

2. Die Adsorption eines Kations (Anions) wird durch adsorbierte Anionen, d. h. eine negative Aufladung der Oberfläche erhöht (erniedrigt), durch Adsorption von anderen Kationen, d. h. durch eine positive Aufladung der Oberfläche, erniedrigt (erhöht). In beiden Fällen nimmt der Grad der Beeinflussung mit steigender Adsorption der zugesetzten Ionen zu.

Am übersichtlichsten lassen sich diese Regeln durch die Fig. 10 (Tabelle 13) illustrieren, in der die Adsorption des *Th* B an Silberjodat dargestellt ist. Das Bleiion (*Th* B) wird am Äquivalentkörper des Silberjodats unter den Bedingungen des Versuchs zu 43% adsorbiert, was im Einklang mit der Schwerlöslichkeit des Bleijodats ($5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) steht. Durch Zusatz steigender Mengen von überschüssigem Kaliumjodat lässt sich die Adsorption des *Th* B bis zu nahe 100% erhöhen, durch Zusatz von überschüssigem Silbernitrat lässt sie sich auf Null herabmindern, was vom Standpunkte der Regel 2 ohne weiteres verständlich ist, da an das schwerlösliche Silberjodat ($1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) seine beiden Ionen auf Grund der Regel 1 leicht adsorbiert werden. Weiterhin schliessen wir aus der Figur und Tabelle, dass die *Th* B-Ionen auch durch Bariumionen, wenn auch in schwächerem Grade als durch Silberionen, von der Oberfläche des Silberjodats verdrängt werden, und die daraus folgende Adsorption von Bariumionen am Silberjodat steht wiederum im besten Einklang mit der Schwerlöslichkeit des Bariumjodats ($4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter).

Analoge Verhältnisse, wenn auch nicht so vollständig an einem System realisiert, finden wir auch in den folgenden Beispielen. Die Adsorption von *Th* B an Silberbromid, -jodid und -sulfid, die an den Äquivalentkörpern unmerklich klein ist, wird mit steigender Konzentration folgender Ionen zunehmend erhöht:

---

mindestens von einigen Prozent an Adsorbentien der angewandten Oberflächenentfaltung verstanden, im Falle der übrigen Ionen Adsorptionseffekte, welche sich durch Beeinflussung der Adsorption von *Th* B oder von Farbstoffionen nachweisen lassen.

[1]) Nach dem früher Gesagten handelt es sich hier um eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für gute Adsorbierbarkeit. Die Frage, inwieweit die Regel 1 auf grosse, leicht deformierbare organische Ionen, z. B. Farbkationen, anwendbar ist, möchten wir hier offen lassen. Vgl. dazu die Abschn. IV, 1, c und I, 2, d.

beim $AgBr$: durch Cl^- und Br^- (Fig. 5),
„ AgJ: „ Br^-, CNS^- und J^- (Fig. 8),
„ Ag_2S: „ Cl^-, Br^- und NCS^- (Fig. 9).

Alle diese Ionen bilden mit dem Silberion der Niederschläge schwerlösliche Salze, so dass deren Adsorption und positive Beeinflussung der Adsorption des *Th* B durch sie leicht verständlich ist.

Die sehr starke Adsorption des *Th* B an den Äquivalentkörpern der schwerlöslichen Salze Silberoxalat, -chromat und -phosphat steht im besten Einklang mit Regel 1, da Bleioxalat, -chromat und -phosphat sehr schwerlöslich sind. Diese Adsorption wird durch steigende Konzentration von Silberionen bis zur praktisch vollständigen Verdrängung vermindert (Fig. 11). Aber auch durch Bariumionen wird das *Th* B von der Oberfläche des Silberoxalats verdrängt, da Bariumoxalat ebenfalls schwerlöslich ist ($4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter), und deshalb wird das Bariumion vom Silberoxalat leicht adsorbiert.

V. Zusammenfassung.

1. Einige Ergebnisse von unveröffentlichten Untersuchungen über Adsorption von Farbstoffionen an Silberhalogeniden werden kurz mitgeteilt (Abschn. I, 2). Es wird gezeigt, dass die Adsorption von Farbanionen (Kationen) durch positive elektrische Aufladung des Adsorbens erhöht (erniedrigt), durch negative Aufladung erniedrigt (erhöht) wird. Doch werden Farbionen nicht nur dann adsorbiert, wenn das Adsorbens eine entgegengesetzte Ladung wie die Ionen trägt, sondern oft auch dann, wenn es neutral oder mit den Ionen gleichnamig geladen ist. Für Ionen ähnlicher Konstitution (Vergleich von Halogenionen untereinander bzw. von halogensubstituierten Fluoresceinanionen untereinander) zeigt sich ein Parallelismus zwischen deren Adsorbierbarkeit und der Schwerlöslichkeit ihrer Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Ion (Ag^+) des Adsorbens. Bei gleicher Löslichkeit der Silbersalze von Halogenionen und von hochmolekularen Farbanionen werden die Farbionen stärker adsorbiert als die Halogenionen.

2. Es wurde die Adsorption von *Th* B^{++} aus schwach salpetersaurer Lösung an $AgBr$, AgJ, Ag_2S, $AgJO_3$, Ag_2CrO_4, $Ag_2C_2O_4$ und Ag_3PO_4 untersucht, und zwar sowohl an den durch gründliches Waschen hergestellten „Äquivalentkörpern“ (Abschn. II, 3; III, 3, b) dieser Adsorbentien als auch in Gegenwart verschiedener Elektrolyte.

3. Die Beeinflussung der Adsorption von *Th* B^{++} (Abschn. II, 1; III, 3) oder von Farbstoffionen (Abschn. I, 2, b) durch Elektrolyte

führt zu einer indirekten Methode zum Nachweis der Adsorption von Ionen an den betreffenden Adsorbentien, wobei sich aus dem Grad der Beeinflussung zuweilen auch die relative Adsorbierbarkeit von Ionen beurteilen lässt: aus einer Erhöhung (Erniedrigung) der Adsorption von *Th* B^{++} wird auf die Adsorption des Anions (Kations) des Elektrolyten geschlossen. Es wird in mehreren Fällen gezeigt (Abschn. III, 3, a), dass die sich auf diesem Wege ergebenden Resultate in Übereinstimmung stehen mit analogen Schlüssen aus dem Einfluss der Elektrolyte auf die Adsorption von Farbstoffionen oder mit direkten Adsorptionsversuchen.

4. Die Äquivalentkörper von $AgBr$, AgJ, Ag_2S von der angewandten Oberflächenentfaltung adsorbieren praktisch kein *Th* B^{++} (Abschn. IV, 2).

5. Das *Th* B^{++} wird sowohl von den „Äquivalentkörpern" von $AgJO_3$, Ag_2CrO_4, $Ag_2C_2O_4$, Ag_3PO_4 als auch dann adsorbiert, wenn diese Adsorbentien durch überschüssige Silberionen positiv geladen sind (Abschn. IV, 3).

6. Für die Adsorbierbarkeit einiger Ionen ergeben sich die Abstufungen[1]) (Abschn. I, 2, c; III, 3, d, e) am

AgJ: $J^- > SCN^- > Br^- > (Cl^-)$,
$AgBr$: $Br^- > Cl^- > (JO_3^-, C_2O_4^{--}, SO_4^{--})$,
Ag_2S: $Br^-, SCN^- > Cl^-$,
$AgJO_3$: $Ag^+ > Ba^{++}$,
$Ag_2C_2O_4$: $Ag^+ < Ba^{++}$,
Bromkörper von $AgBr$: $Tl^+ \sim Pb^{++}$.

7. Die Adsorbierbarkeit von Pb^{++} und JO_3^- ist am $AgJO_3$ grösser als am $AgBr$ (Abschn. III, 3, c).

8. In Bestätigung der Ansicht von O. Hahn, dass die ältere Adsorptionsregel den Tatsachen nicht immer gerecht wird, werden mehrere Fälle gefunden, in welchen an den Äquivalentkörpern eines polaren Adsorbens ein Ion nicht nachweisbar angelagert wird, obwohl es mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters eine schwerlösliche Verbindung bildet (Abschn. IV, 2). Doch stellt auch der Adsorptionssatz von O. Hahn keine allgemein gültige Gesetzmässigkeit dar (betreffs den Fällungssatz vgl. S. 98, Anmerkung); denn es lassen sich Fälle feststellen, in welchen Ionen, und zwar sowohl organische Farbstoffionen (vg. 1) als auch das *Th* B^{++} (vgl. 5) oder nichtradio-

[1]) Für die eingeklammerten Ionen war eine Adsorption nicht nachweisbar.

aktive anorganische Ionen (Abschn. IV, 3) an Adsorbentien angereichert werden, welche nicht eine dem Ion entgegengesetzte Aufladung aufweisen.

9. Es wird die Frage diskutiert, in welcher Weise für die Anlagerung eines Ions an dem Äquivalentkörper eines polaren Adsorbens neben der Schwerlöslichkeit noch andere mit dieser und untereinander in Beziehung stehende Faktoren mitbestimmend sein können, wie die relative Grösse und Deformierbarkeit der beteiligten Ionen, Isomorphiebeziehungen. An Hand dieser Überlegungen wird versucht, die festgestellten Abweichungen von der älteren Adsorptionsregel zu deuten (Abschn. IV, 1).

10. Für einen Überblick über das in der vorliegenden Arbeit besprochene Versuchsmaterial eignen sich folgende, an die früheren Ergebnisse von Paneth, Fajans, Hahn und ihren Mitarbeitern sich anlehnende Regelmässigkeiten:

a) Ein Ion wird aus wässeriger Lösung am Äquivalentkörper eines salzartigen Adsorbens nur dann gut adsorbiert, wenn es mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Gitters eine schwerlösliche oder schwerdissoziierbare Verbindung bildet.

b) Die Adsorption eines Kations (Anions) wird durch adsorbierte Anionen, d. h. eine negative Aufladung der Oberfläche, erhöht (erniedrigt), durch Adsorption von anderen Kationen, d. h. durch eine positive Aufladung der Oberfläche, erniedrigt (erhöht). In beiden Fällen nimmt der Grad der Beeinflussung mit steigender Adsorption der zugesetzten Ionen zu (Abschn. IV, 4).

Der eine von uns (T. E.-G.) erlaubt sich, der Alexander v. Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums ergebenst zu danken.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Bücherschau.

Einführung in die theoretische Physik, von ARTHUR HAAS. 5. und 6. Aufl. Bd. II. Atomtheorie, statistische Physik, Relativitätstheorie. VIII+448 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1930. Preis geh. M. 17.—, geb. M. 18.50.

Atomtheorie, von ARTHUR HAAS. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1929. Preis 10.—, in Leinen M. 11.50.

Die beiden Neuauflagen bekannter Werke müssen zusammen besprochen werden, weil letzteres (mit geringen Änderungen) einen Hauptteil des erstgenannten bildet.

Der zweite Band der „Einführung in die theoretische Physik" unterscheidet sich von der Anlage des ersten (vgl. Besprechung in Z. physikal. Ch. (A) **148**, 318. 1930) ganz wesentlich. Wird dort eine systematische Einführung für den Studierenden der Physik oder der physikalischen Grenzgebiete gegeben, so ist der Aufbau eines grossen Teils des zweiten Bandes offenbar dadurch gegeben, dass der Verfasser besonders wichtige Ergebnisse der experimentellen Forschung auswählt und deren theoretische Begründung und Bedeutung darlegt: kurz, er nimmt sein nachher erschienenes Buch „Atomtheorie" als einen wesentlichen Teil in die Einführung in die theoretische Physik hinein. Enthält auch diese „Atomtheorie" (S. 1 bis 240) einige systematische Kapitel, etwa die Theorie von DE BROGLIE, von SCHRÖDINGER, oder das PAULIsche Prinzip, so ist doch das „Auswahlprinzip" des weitaus grössten Teils, welches die HAASsche Monographie „Atomtheorie" so anziehend macht, für ein Lehrbuch der modernen theoretischen Physik didaktisch nicht gut. Der zweite Hauptteil des Bandes „Statistische Physik" hätte unbedingt an erster Stelle stehen müssen und der erste Teil „Atomtheorie" müsste von den umfangreichen experimentellen und anderen allgemeinen, übrigens vielfach nicht ganz zuverlässigen Ausführungen entlastet werden. Es wäre heute so notwendig, dass man im Unterricht bei der Behandlung der „modernsten" Fragen streng zwischen Theorie und Experiment trennt, denn sonst ist es bald für den nicht sehr kritischen Fachmann nicht mehr möglich zu erkennen, warum eine ältere Theorie aufgegeben wurde, welche Tatsachen die neue Theorie besser oder allein oder gar nicht erklärt. Wir müssen uns mit allen Kräften gegen den Eindruck wehren, als ob die augenblickliche Entwicklung der Physik die allein seligmachenden Prinzipien enthielte. Durch immer erneutes Betonen der „wunderbaren Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie" wird sowohl die Bedeutung des Experiments immer mehr in den Hintergrund gedrängt (indem man eine ihm a priori gar nicht zukommende Aufgabe allein betont) als auch die Theorie zu abwegigen Spekulationen verleitet. Hier könnte ein Mann, der solch guter Didakt ist wie ARTHUR HAAS, viel Gutes schaffen, wenn er diese Gesichtspunkte nicht nur nicht vergessen, sondern gerade als Leitstern sich dienen liesse. Nüchterne Kritik, nicht wohlgefälliges Bejahen ist in einem Lehrbuch über eine solch diffizile Materie dringend nötig.

Einige der oben erwähnten Beanstandungen seien angeführt: Was S. 233 über den RAMAN-Effekt gesagt ist, ist sehr wenig und nicht richtig. S. 264: STERNS Versuch ist völlig unverständlich beschrieben. S. 234 und 235, § 163 ist ein typisches Beispiel, wie man den Studenten nicht lehren soll; ausserdem ist die betonte Analogie

zwischen optischem Spektrum und Röntgenspektrum gerade nicht vorhanden. S. 305: MILLIKAN hat niemals eine Strahlungsmessung gemacht, der angegebene Wert für σ ist seit langem als zu niedrig erkannt. S. 308: Was soll heissen, dass PLANCK das Wirkungsquantum schon 1900 „ohne merklichen Fehler" berechnet hat? S. 329: Was soll der Student aus den mystischen Andeutungen über einen „elektronen-statistischen Quanteneffekt" bei den Versuchen KAPITZAS (warum ist übrigens dieser Autor an dieser Stelle zitiert) lernen?

Der dritte Abschnitt des zweiten Bandes ist (S. 337 bis 408) der Relativitätstheorie gewidmet.

Begrüssenswert ist der auch diesem Band angefügte „Anhang", welcher eine kurze Inhaltsangabe der einzelnen Kapitel enthält. Die Ausstattung ist gut, der Preis relativ niedrig.

Ich möchte zusammenfassend die Vorzüge des HAASschen Buches nicht verkleinern, aber doch der Meinung Ausdruck geben, dass seine „Atomtheorie" wohl ein geeignetes Orientierungsbuch darstellt, aber kein systematisches Lehrbuch für den Physikstudierenden. *W. Gerlach.*

Einführung in die Physik, von R. W. POHL. Bd. I. Mechanik und Akustik. 250 Seiten mit 440 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1930. Preis M. 15.80.

Das neuartige Prinzip der Göttinger Vorlesung über Experimentalphysik, die Originalität der POHLschen Versuchsanordnungen ist so bekannt, dass das Erscheinen eines weiteren Teils seiner Vorlesung im Druck nicht nur von seinen Hörern und von Studenten anderer Universitäten, sondern auch ganz besonders von allen, die mit dem Unterricht in Experimentalphysik zu tun haben, freudig begrüsst wird. Ebenso wie seine Elektrizitätslehre stellt die „Mechanik und Akustik" eine gänzlich neuartige Lehrbuchform dar. Der Titel „Einführung in die Physik" bedeutet keineswegs, dass das Buch wesentlich oder ausschliesslich nur die einfacheren Teile dieser Gebiete enthält; es werden vielmehr gerade auch schwierigste Fragen behandelt, aber immer nur das Elementare, Prinzipielle in typischen Beispielen. Von den vielen Abschnitten, die hier anzuführen wären, sollen die über die „Drehbewegung fester Körper" und über „Beschleunigte Bezugssysteme" hervorgehoben werden, wo Kreisel und Corioliskraft, sehr heikle Teile der Anfängervorlesung, wunderschön behandelt sind.

Man findet in POHLS Buch nur wenige der in bekannten Lehrbüchern enthaltenen Versuchsanordnungen, fast alles ist neu erdacht mit dem wesentlichsten Gesichtspunkt: grösstmögliche innere und äussere Übersichtlichkeit des Vorlesungsversuchs. Dies führt notgedrungen zu einer Technisierung des Unterrichts. Hiermit ist auch das grosse Problem des physikalischen Hochschulunterrichts aufgezeigt, welches POHL aufgeworfen hat, und dessen Vorteile und Nachteile einer eingehenderen Diskussion bedürfen, als in einem Referat am Platze ist. Aber das Problem selbst soll ausgesprochen werden: Der Unterricht hat meines Erachtens die zwei Aufgaben, dem Studenten die Elemente der Physik beizubringen und ihn in die Methode der Erforschung eines Problems (Methodik sowohl hinsichtlich ihres geistigen Inhalts als ihrer experimentellen Durchführung gemeint) einzuführen. Wird ersteres durch POHLS Prinzip in vollendeter Weise durchführbar (und im weitaus grössten Teil seines Buches auch durchgeführt), so leidet notgedrungen die zweite Aufgabe; denn der Student lernt nicht, dass der Experimentator in den

Bücherschau.

Einführung in die theoretische Physik, von Arthur Haas. 5. und 6. Aufl. Bd. II. Atomtheorie, statistische Physik, Relativitätstheorie. VIII + 448 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1930. Preis geh. M. 17.—, geb. M. 18.50.

Atomtheorie, von Arthur Haas. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1929. Preis 10.—, in Leinen M. 11.50.

Die beiden Neuauflagen bekannter Werke müssen zusammen besprochen werden, weil letzteres (mit geringen Änderungen) einen Hauptteil des erstgenannten bildet.

Der zweite Band der „Einführung in die theoretische Physik" unterscheidet sich von der Anlage des ersten (vgl. Besprechung in Z. physikal. Ch. (A) **148**, 318. 1930) ganz wesentlich. Wird dort eine systematische Einführung für den Studierenden der Physik oder der physikalischen Grenzgebiete gegeben, so ist der Aufbau eines grossen Teils des zweiten Bandes offenbar dadurch gegeben, dass der Verfasser besonders wichtige Ergebnisse der experimentellen Forschung auswählt und deren theoretische Begründung und Bedeutung darlegt: kurz, er nimmt sein nachher erschienenes Buch „Atomtheorie" als einen wesentlichen Teil in die Einführung in die theoretische Physik hinein. Enthält auch diese „Atomtheorie" (S. 1 bis 240) einige systematische Kapitel, etwa die Theorie von de Broglie, von Schrödinger, oder das Paulische Prinzip, so ist doch das „Auswahlprinzip" des weitaus grössten Teils, welches die Haassche Monographie „Atomtheorie" so anziehend macht, für ein Lehrbuch der modernen theoretischen Physik didaktisch nicht gut. Der zweite Hauptteil des Bandes „Statistische Physik" hätte unbedingt an erster Stelle stehen müssen und der erste Teil „Atomtheorie" müsste von den umfangreichen experimentellen und anderen allgemeinen, übrigens vielfach nicht ganz zuverlässigen Ausführungen entlastet werden. Es wäre heute so notwendig, dass man im Unterricht bei der Behandlung der „modernsten" Fragen streng zwischen Theorie und Experiment trennt, denn sonst ist es bald für den nicht sehr kritischen Fachmann nicht mehr möglich zu erkennen, warum eine ältere Theorie aufgegeben wurde, welche Tatsachen die neue Theorie besser oder allein oder gar nicht erklärt. Wir müssen uns mit allen Kräften gegen den Eindruck wehren, als ob die augenblickliche Entwicklung der Physik die allein seligmachenden Prinzipien enthielte. Durch immer erneutes Betonen der „wunderbaren Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie" wird sowohl die Bedeutung des Experiments immer mehr in den Hintergrund gedrängt (indem man eine ihm a priori gar nicht zukommende Aufgabe allein betont) als auch die Theorie zu abwegigen Spekulationen verleitet. Hier könnte ein Mann, der solch guter Didakt ist wie Arthur Haas, viel Gutes schaffen, wenn er diese Gesichtspunkte nicht nur nicht vergessen, sondern gerade als Leitstern sich dienen liesse. Nüchterne Kritik, nicht wohlgefälliges Bejahen ist in einem Lehrbuch über eine solch diffizile Materie dringend nötig.

Einige der oben erwähnten Beanstandungen seien angeführt: Was S. 233 über den Raman-Effekt gesagt ist, ist sehr wenig und nicht richtig. S. 264: Sterns Versuch ist völlig unverständlich beschrieben. S. 234 und 235, § 163 ist ein typisches Beispiel, wie man den Studenten nicht lehren soll; ausserdem ist die betonte Analogie

zwischen optischem Spektrum und Röntgenspektrum gerade nicht vorhanden. S. 305: MILLIKAN hat niemals eine Strahlungsmessung gemacht, der angegebene Wert für σ ist seit langem als zu niedrig erkannt. S. 308: Was soll heissen, dass PLANCK das Wirkungsquantum schon 1900 „ohne merklichen Fehler" berechnet hat? S. 329: Was soll der Student aus den mystischen Andeutungen über einen „elektronen-statistischen Quanteneffekt" bei den Versuchen KAPITZAS (warum ist übrigens dieser Autor an dieser Stelle zitiert) lernen?

Der dritte Abschnitt des zweiten Bandes ist (S. 337 bis 408) der Relativitätstheorie gewidmet.

Begrüssenswert ist der auch diesem Band angefügte „Anhang", welcher eine kurze Inhaltsangabe der einzelnen Kapitel enthält. Die Ausstattung ist gut, der Preis relativ niedrig.

Ich möchte zusammenfassend die Vorzüge des HAASschen Buches nicht verkleinern, aber doch der Meinung Ausdruck geben, dass seine „Atomtheorie" wohl ein geeignetes Orientierungsbuch darstellt, aber kein systematisches Lehrbuch für den Physikstudierenden. *W. Gerlach.*

Einführung in die Physik, von R. W. POHL. Bd. I. Mechanik und Akustik. 250 Seiten mit 440 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1930. Preis M. 15.80.

Das neuartige Prinzip der Göttinger Vorlesung über Experimentalphysik, die Originalität der POHLschen Versuchsanordnungen ist so bekannt, dass das Erscheinen eines weiteren Teils seiner Vorlesung im Druck nicht nur von seinen Hörern und von Studenten anderer Universitäten, sondern auch ganz besonders von allen, die mit dem Unterricht in Experimentalphysik zu tun haben, freudig begrüsst wird. Ebenso wie seine Elektrizitätslehre stellt die „Mechanik und Akustik" eine gänzlich neuartige Lehrbuchform dar. Der Titel „Einführung in die Physik" bedeutet keineswegs, dass das Buch wesentlich oder ausschliesslich nur die einfacheren Teile dieser Gebiete enthält; es werden vielmehr gerade auch schwierigste Fragen behandelt, aber immer nur das Elementare, Prinzipielle in typischen Beispielen. Von den vielen Abschnitten, die hier anzuführen wären, sollen die über die „Drehbewegung fester Körper" und über „Beschleunigte Bezugssysteme" hervorgehoben werden, wo Kreisel und Corioliskraft, sehr heikle Teile der Anfängervorlesung, wunderschön behandelt sind.

Man findet in POHLS Buch nur wenige der in bekannten Lehrbüchern enthaltenen Versuchsanordnungen, fast alles ist neu erdacht mit dem wesentlichsten Gesichtspunkt: grösstmögliche innere und äussere Übersichtlichkeit des Vorlesungsversuchs. Dies führt notgedrungen zu einer Technisierung des Unterrichts. Hiermit ist auch das grosse Problem des physikalischen Hochschulunterrichts aufgezeigt, welches POHL aufgeworfen hat, und dessen Vorteile und Nachteile einer eingehenderen Diskussion bedürfen, als in einem Referat am Platze ist. Aber das Problem selbst soll ausgesprochen werden: Der Unterricht hat meines Erachtens die zwei Aufgaben, dem Studenten die Elemente der Physik beizubringen und ihn in die Methode der Erforschung eines Problems (Methodik sowohl hinsichtlich ihres geistigen Inhalts als ihrer experimentellen Durchführung gemeint) einzuführen. Wird ersteres durch POHLS Prinzip in vollendeter Weise durchführbar (und im weitaus grössten Teil seines Buches auch durchgeführt), so leidet notgedrungen die zweite Aufgabe; denn der Student lernt nicht, dass der Experimentator in den

allermeisten Fällen bei seinen Arbeiten auf improvisierte, ad hoc gebaute Hilfsapparate und deren zweckmässige Zusammenstellung angewiesen ist, wenn ihm die Vorlesungsversuche mit bis ins kleinste zweckmässig und vollkommen ausgeführten „Maschinen“ demonstriert werden. Ich möchte fast sagen, dass POHL die Studenten zu oft vor vollendete Tatsachen stellt. Man kann doch nicht leugnen, dass das improvisierte Vorlesungsexperiment, das wohl in Deutschland besonders durch die KUNDTsche Schule verbreitet wurde, in dieser Beziehung erhebliche Vorzüge besitzt. Und man darf bei diesem Gegensatz: hic KUNDT — hic POHL nicht den Gesichtspunkt zu sehr betonen, dass das „typisierte“ Experiment äusserlich übersichtlicher ist als das „improvisierte“, denn das braucht bei genügender Sorgfalt der Vorbereitung des letzteren keineswegs der Fall zu sein. Und schliesslich hat die Physik doch auch Messungsprobleme: das völlige Weglassen der Theorie der Waage erregt hier besonderes Erstaunen.

Zu den didaktischen Problemen der Methode POHL gehört auch (wenngleich von geringerer Bedeutung) die Abschaffung des sogenannten absoluten Massystems, dessen Verfechter kurzerhand als Fanatiker entmündigt werden. Ich bin vielfach diesem Problem nachgegangen mit dem Erfolg, dass ich immer wieder das alte C.G.S.-System als das einfachste und klarste für den Studenten befunden habe, auch als das, in dem man sich am schnellsten bei einer Unsicherheit zurechtfinden kann. Und wenn in der Tat „Volt“ einfacher ist, als cm · g · sec in irgendwelchen gebrochenen Potenzen, so ist auf der anderen Seite etwa eine Dimension „Grossdynmeter pro Einheitswinkel“ doch auch nicht gerade erfreulich!

Aber, wie gesagt, es ist hier nicht der Platz, diese ganz wichtigen Probleme mit ihrem pro und contra eingehend zu behandeln, ebensowenig wie die Berechtigung oder die Begrenzung mancher von POHL gebrachter Analogien (wie z. B. die recht bestreitbare Darlegung des Auftriebs in Fig. 206). Dass dieses Buch bei allen einzigartigen didaktischen Vorzügen auch Probleme von solcher Tragweite und akuter Bedeutung aufwirft — Probleme, die von ganz anderer Grössenordnung sind als die, über welche heutzutage unter dem Schlagwort Hochschulreform in oft ebenso unsachlicher wie platter Form von Unberufenen geredet und geschrieben wird —, dafür müssen alle, denen die Förderung der Physik und des physikalischen Nachwuchses am Herzen liegt, dem Verfasser dieser „Einführung in die Physik“ aufrichtigen Dank abstatten. *W. Gerlach.*

Makers of Chemistry, by ERIC JOHN HOLMYARD. XVI + 314 Seiten mit 98 Figuren. Oxford at the Clarendon Press, 1931. Preis s 1/6 net.

HOLMYARDS „Makers of Chemistry“ stellen einen neuen Band der Reihe „Makers of Science“ dar, um die wir England beneiden dürfen. Denn wir besitzen in Deutschland keine gleich billige und dabei in der Ausstattung wie in der Textgestaltung gleichwertige Sammlung von Darstellungen zur Wissenschaftsgeschichte. Um das Gesamturteil über die Darstellung vorwegzunehmen: ich finde sie ausgezeichnet und stehe nicht an, sie für die lesbarste und lebendigste Geschichte der chemischen Theorienbildung zu erklären, die mir bisher begegnet ist. Kurze, gut ausgewählte Zitate aus wichtigen Quellenschriften wechseln ab mit biographischen Angaben, mit Anekdoten, die die Persönlichkeit eines Forschers auch nach seiner rein menschlichen Seite hin hervortreten lassen, und mit einer kritisch abgewogenen

Darstellung der typischen Haltung und der wesentlichen Erkenntnisse chemischer Forschung in den verschiedenen Zeitepochen.

Holmyard wagt es, mit dem üblichen Schema der Chemiegeschichte zu brechen. Während im allgemeinen in historischen Darstellungen die Entwicklung der letztverflossenen 100 Jahre den breitesten Raum einnimmt und den Leser mit einer Flut von Namen, Zahlen und Einzelheiten überschwemmt, erledigt Holmyard dies Unternehmen auf einigen 40 Seiten und hebt in knappster Skizzierung nur das heraus, was ihm als wirklich entscheidend erscheint. Denn er erkennt ganz richtig, dass sich seit rund einem Jahrhundert die chemische Forschung grundsätzlich in den gleichen Bahnen bewegt. „Ein Chemiker aus dem Jahre 1831 würde sich in der Chemie von 1931 heimischer fühlen als in der von 1781. Zuerst würde er sich von der Vielzahl neuer Verbindungen, neuer Elemente, neuer Reaktionen und neuer Anwendungsgebiete verwirrt fühlen, dann würde er finden, dass die Sauerstofftheorie noch in Geltung ist, dass man den Namen Daltons noch ehrend nennt, und dass Avogadros Hypothese allgemein im Umlauf ist. Nach dem Abebben seines ersten Erstaunens würde es ihm zum Bewusstsein kommen, dass die grundlegenden Theorien der modernen Chemie die grundlegenden Theorien seiner eigenen Zeit sind. Er würde sie erweitert, vertieft und modifiziert finden, aber nicht so revolutionär umgestaltet, wie sie es während der letzten Jahre des achtzehnten Jahrhunderts wurden. Die Welt hat im Laufe des neunzehnten und zwanzigsten Jahrhunderts glänzende und geniale Chemiker erzeugt, aber ihre Leistungen, so bewundernswürdig sie sind, sind Leistungen, die sich auf den von Lavoisier, Dalton und Avogadro geschaffenen Grundlagen aufbauen."

Wie bei Holmyard nicht anders zu erwarten, ist der Bericht über die prähistorische chemische Technik und über die Geschichte der Alchemie in der spätalexandrinischen und muslimischen Epoche ausgezeichnet. Für mich selbst war die Angabe neu, dass sich die ersten historisch nachweisbaren Steingewichte um 3040 v. Chr. bei den Sumerern finden, und dass die Ableitung des Wortes Alkohol sich weit über das Arabische zurück sprachlich bis zu den Assyrern verfolgen lässt, bei denen „guhlu" ebenso wie das arabische „kohol" das Feinzerriebene als Schminke für die Augenbrauen bedeutet. Die weitere begriffliche Entwicklung ist uns in Deutschland ja dann durch die Arbeiten E. v. Lippmanns hinlänglich bekannt.

Jeder Historiker der Naturwissenschaften wird seine besondere Freude an der gedrängten und klaren Darstellung haben, die Holmyard von der Naturphilosophie des Aristoteles gibt. Er wird auch gern den energischen Hinweis begrüssen, dass die antike Atomtheorie mit der Daltonschen eigentlich nur den Namen gemein hat, und dass — Boyle nicht ausgeschlossen — das Hauptverdienst aller Atomisten bis auf Dalton in der Wacherhaltung des Grundgedankens besteht. Newton und Bernoulli wäre vielleicht eine Zwischenstellung einzuräumen, insofern bei ihnen der Gedanke des Atomismus schon diejenige Form annimmt, die für die Gestaltung der kinetischen Theorie der Gase erforderlich ist. Holmyards Hinweis auf den engen Zusammenhang, in welchem die Konzeptionen Daltons mit den Formulierungen Newtons stehen, ist zwar der deutschen Literatur nicht fremd (vgl. Kahlbaums Monographien zur Geschichte der Chemie), er hat aber in die zusammenfassenden Darstellungen von Ernst v. Meyer und Eduard Färber leider keinen Eingang gefunden. Gleiches gilt bezüglich dieser Autoren, soweit es sich um die Umgestaltung des chemischen Elementenbegriffs durch Joachim Jungius handelt.

Nur so ist es offenbar erklärbar, dass in der so sorgfältigen Arbeit HOLMYARDS noch immer ROBERT BOYLE als der eigentliche Vater des Gedankens gilt, während wir durch zwei ausgezeichnete Arbeiten von EMIL WOHLWILL schon seit 40 Jahren wissen sollten, dass ein wesentlicher Teil dieses Verdienstes dem Hamburger Arzt und Professor JOACHIM JUNGIUS zuzuschreiben ist, der auch als erster den Vorgang der Abscheidung von Kupfer durch Eisen aus Kupfersalzlösungen richtig zu deuten wusste und hierbei bis an die Grenze quantitativer Betrachtungen vorstiess.

Gegenüber der beliebten Überschätzung ROGER BACONS vertritt HOLMYARD einen Standpunkt, dem jeder Historiker der Physik und Chemie sich nur anschliessen kann. Er kennzeichnet ihn folgendermassen: „Unter experientia versteht BACON mehr als nur Beobachtung und Versuch. Für ihn umfasst experientia (auch) die Erleuchtung durch den Glauben, geistliche Erkenntnis (spiritual intuition) und göttliche Inspiration, und diese esoterische experientia war ‚weit besser' als die wissenschaftliche Erkenntnis, die ‚experience of philosophy' or science ... BACONS Verdienst um die Chemie besteht kurz gesagt in folgendem: er gab ein genaues Bild von dem zeitgenössischen alchemischen Denken, erläuterte klar die Verfahren und Ziele der (damaligen) Chemie, erkannte, dass sie als Erfahrungswissenschaft eine grosse Zukunft besass und wertete — innerhalb der oben bezeichneten Grenzen — die Bedeutung einer experimentellen Grundlage für die Naturwissenschaft. Wir sollten aber in ihm eher einen Enzyklopädisten seines Zeitalters sehen als einen Denker, der seiner Zeit voraus war. (But it is rather as the epitome of his age than as a thinker in advance of his age that we ought to regard him.)"

Neu dürfte für die meisten Fachgenossen die Bemerkung sein, dass das berühmte Anagramm, das sich in BACONS Schriften findet und angeblich das Geheimnis der Schiesspulverbereitung enthält, sich als ein spätes Einschiebsel erwiesen hat. Da bekanntlich das dem ALBERTUS MAGNUS zugeschriebene „opus de mirabilibus mundi" ebenfalls einen Pseudepigraphen darstellt, bleiben also nur noch eine Stelle in ROGER BACONS „Opus tertium" und das Feuerbuch des MARKUS GRAECUS als früheste literarische Quellen für die Schiesspulverbereitung im Abendlande übrig.

Nur ganz flüchtig möchte ich einiges aus den weiteren Darstellungen hervorheben. Das sind einmal die Urteile HOLMYARDS über die Bedeutung MAYOWS (S. 157 bis 158), die schöne Würdigung, die er der wirklichen Bedeutung der Phlogistontheorie zuteil werden lässt (S. 197), sowie die klärende Zusammenstellung einiger Beobachtungstatsachen und ihrer Erklärungen nach der Theorie der Phlogistiker und nach der LAVOISIERschen Theorie, die sich auf S. 209 des Buches findet. Dazu rechnet ferner die durchaus objektive Schilderung der Vorzüge wie der Schwächen von DALTONS Atomtheorie. Viele Fachgenossen werden auch mit Interesse hören, dass Korkstöpsel als Flaschenverschluss erst im Jahre 1680 zur Anwendung gelangten. Der Benediktinermönch DOM PERIGNON führte sie zum Verschliessen der Flaschen mit Schaumweinen ein. Allgemeinere Anwendung fanden sie dann in den Apotheken des 18. Jahrhunderts, während bei ihrer Benutzung im Altertum die eigentliche Abdichtung durch Verpichen erfolgte. Auf S. 160 bis 163 seines Buches gibt HOLMYARD ferner eine gedrängte Übersicht über die Entwicklung der pneumatischen Wanne, von der er sehr richtig sagt, dass wir sie immer nur als ein blosses Hilfsgerät bei unseren Versuchen ansehen und gar nicht mehr überlegen, welchen ungemeinen technischen Fortschritt ihre Einführung in die Chemie

bedeutete, und wieviel Gedankenarbeit einstmals für ihre Gestaltung aufgewendet werden musste.

Während Holmyard die Literatur über die englischen Chemiker weitgehend beherrscht, begegnen ihm begreiflicherweise einige Fehler, wenn es sich um die Lebensdaten deutscher Gelehrter handelt. Es sind aber Irrtümer, die gegenüber den positiven Leistungen von Holmyards Buch überhaupt nicht ins Gewicht fallen, und die jedem Historiker begegnen können.

Als besonders erfreulich möchte ich schliesslich an diesem Werke noch die reiche und interessante Ausstattung mit Bildern, Reproduktionen von Titelblättern und Handschriftenproben hervorheben, die man leider in deutschen Werken zur Geschichte der Chemie schmerzlich vermisst. Besonders angenehm berührt dabei den Historiker, dass bezüglich der Bilder keinerlei Geheimniskrämerei getrieben wird, sondern dass in einem Sonderverzeichnis die Herkunft jeder der Illustrationen nachgewiesen wird. Was ich dagegen vermisse, ist ein entsprechend ausführliches Verzeichnis der benutzten Literatur. Im übrigen kann ich diesem ausgezeichneten Buche nur recht zahlreiche Leser auch in Deutschland wünschen, und uns, dass wir bald über eine deutsche, ebenso schöne und preiswerte Einführung in die Geschichte der Chemie verfügen mögen, wie es die „Makers of Chemistry" von Eric John Holmyard sind. *Schimank.*

Aus Physik und Technik. Vorträge und Aufsätze, von J. Zenneck. 189 Seiten mit 147 Figuren im Text. Ferdinand Enke, Stuttgart 1930. Preis geh. M. 14.—, geb. M. 15.50.

Acht Vorträge und Aufsätze sehr verschiedenen Umfangs zu sehr verschiedenen Zwecken verfasst. Dem, der historisch-biographisches Interesse an der Physik hat, werden die beiden ersten Reden über Fraunhofer und Heinrich Hertz Freude machen. Ein kurzer Aufsatz über Braun ist für „Der Deutsche Rundfunk" geschrieben und bringt demgemäss im wesentlichen seine Beziehungen zur drahtlosen Telegraphie. Hierauf folgt ein kurzer Aufsatz unter dem farblosen Titel „Aus der Kindheit der drahtlosen Telegraphie" — an anderer Stelle des Buches wird diese Periode viel treffender die „romantische Periode der drahtlosen Telegraphie" genannt. Er erzählt sehr anschaulich und lebendig von des Verfassers Erlebnissen als Assistent von Braun 1899 bis 1900 in Cuxhaven, wo Zenneck die Versuche zur Erprobung des Braunschen Senders leitete. Es folgen vier Vorträge, deren Titel ich zur Charakteristik Entstehungsjahr und -anlass beifüge: Die Verwertung des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens, Experimentalvortrag 1910 auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte. Elektronen- und Ionenströme, Experimentalvortrag 1922 bei der Jahresversammlung des Verbandes deutscher Elektrotechniker. Die Bedeutung der drahtlosen Telegraphie für die Wissenschaft, 1928 im Institute of Radio Engineers, New York. Altes und Neues aus der Physik, Öffentlicher Vortrag 1929, veranstaltet von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. Allen diesen heterogenen Aufsätzen gemeinsam ist die gleichmässig liebevolle Behandlung von Wissenschaft und Technik, was dem Referenten als besonderer Vorzug dieses Bandes erscheint. *v. Simson.*

Die physikalische Seite des Blutgerinnungsproblems und ihre praktische Bedeutung, von HEINRICH LAMPERT. Georg Thieme, Leipzig 1931. Preis kart. M. 10.50.

Die Monographie behandelt die Ergebnisse systematischer Studien über den Grad der Benetzbarkeit fester Substanzen. Kunstharze, Bernstein und Nirosta-Stahl erwiesen sich zur Herstellung von Instrumenten und Gefässen, die der Aufnahme von Blut dienen sollen, als viel geeigneter als Glas, da jene Stoffe infolge ihrer geringen Benetzbarkeit auch ohne Zusatz die Blutgerinnung stark verzögern. Von praktischer Bedeutung ist diese Feststellung unter anderem für die Methodik der Thrombocytenzählung, der Bestimmung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit, der Viscosimetrie, vor allem aber der Bluttransfusion. Die Bereicherung der medizinischen Praxis um einschlägige Instrumente, namentlich aber um einen einfachen Apparat zu schneller Übertragung unveränderten Blutes bei völliger Trennung von Spender und Empfänger dürfte den eigentlichen Wert des Buches ausmachen. Das Blutgerinnungsproblem hat an sich, nachdem der Einfluss der rauhen Fläche durch FUCHS experimentell geklärt worden ist, keine prinzipielle Neuorientierung erfahren. *v. Falkenhausen.*

Patentbeschreibung und Patentschrift, ihre Bedeutung und Verwertung in der Erfinderarbeit, von G. SCHUCHARDT. 42 Seiten. Verlag Chemie, Berlin 1931. Preis M. 4.—.

Für den patentrechtlich nicht vorgebildeten Leser dieser kleinen Schrift besteht die Gefahr, dass er von den in ihr behandelten Fragen ein unklares und unrichtiges Bild gewinnt, denn es bedarf einer gewissen patentrechtlichen Schulung und Erfahrung, um erkennen zu können, wie einseitig und auf den Kern der Probleme nicht eingehend die Ausführungen SCHUCHARDTs sind.

Der von SCHUCHARDT gemachte Normungsvorschlag für die Patentbeschreibung besteht in folgendem Schema: Stand der Technik — Wesen der Erfindung — technischer Fortschritt — Beschreibung der Erfindung — Patentanspruch. Die Brauchbarkeit eines solchen Schemas in einzelnen Fällen ist unzweifelhaft; seine allgemeine Anwendbarkeit ist undurchführbar. Weder bietet das Patentgesetz dem Patentamt eine Handhabe, den Anmelder zu einer derartigen Darstellung seiner Erfindung zu zwingen, noch dürfte sie in jedem Falle im Interesse des Anmelders ratsam sein. Die SCHUCHARDTsche Darstellung einzelner Fälle, in denen mit Erfolg Patente wegen mangelhafter Erfindungsbeschreibung im Nichtigkeitsverfahren zu Fall gebracht worden sind, gibt ein einseitiges Bild dieser schwierigen Materie. Es lassen sich viele Gegenbeispiele anführen, wo die ordentlichen Gerichte einem Patent mit einer sehr allgemein gehaltenen Erfindungsbeschreibung ohne klare Abgrenzung gegenüber dem vorbekannten Stand der Technik eine dem Erfinder günstige erweiternde Auslegung gegeben haben.

Die kurze Literaturzusammenstellung ist wenig brauchbar, da gerade viele der wichtigsten Werke fehlen, andererseits aber offensichtlich unwissenschaftliche Schriften mit angeführt sind.

Die einen grossen Teil des Buches ausfüllenden tabellarischen Zusammenstellungen sind ohne besonderen Wert, da sie sich schon vielfach in anderen Werken finden, ausserdem nicht in allen Punkten dem neuesten Stand der Gesetzgebung entsprechen.

Der Hauptwert des Buches von SCHUCHARDT dürfte darin bestehen, dass es die Erfinder und insbesondere die Erfinder auf chemischem Gebiet darauf hinweist, wie schwierig die sachgemässe Abfassung einer Patentanmeldung ist. *Brann.*

Atomtheorie und Naturbeschreibung. Vier Aufsätze mit einer einleitenden Übersicht, von NIELS BOHR. 77 Seiten. Julius Springer, Berlin 1931. Preis M. 5.60.

Vier Aufsätze aus verschiedenen Entwicklungsperioden der Quantentheorie, die sich mit der jeweiligen Lage der Theorie und ihrer allgemeinen Prinzipien befassen. Sie geben dadurch vielleicht besser als das eine heute geschriebene Darstellung tun könnte, einen Einblick in die Entwicklung der modernen Physik, — nicht ihrer technischen Einzelheiten, sondern der Grundgedanken, die gerade in dieser Periode 1925 bis 1929 und gerade durch NIELS BOHR eine tiefgehende Klärung erfahren haben.

Diese Aufsätze sind zwar insofern populär, als sie vom Leser keine spezielle Vertrautheit mit den Einzelheiten der Theorie verlangen, aber sie machen es dem Leser nicht leicht. Man spürt, dass BOHR sehr viele Arbeit, sehr viel Denken an jedes einzelne Wort wendet und er verlangt vom Leser die gleiche Konzentration. Eine einleitende Übersicht stellt die Verbindung zwischen den ersten drei Aufsätzen her. Der vierte Aufsatz ist selbst eine allgemeiner gehaltene Zusammenfassung, entstanden aus einem Vortrag, der sich aber nicht nur auf dem jetzt schon gesicherten Boden der Quantenmechanik bewegt, sondern darüber hinausgreift in das Gebiet der Beziehungen zwischen Physik und Biologie. Diese Gedanken, die in einer einleitenden Übersicht noch erheblich weiter ausgeführt werden, bedeuten einen versuchenden Schritt, in einer Richtung, in der noch alles im Dunkeln liegt, deswegen mag man über ihre Richtigkeit verschiedener Meinung sein, aber deswegen auch ist es interessant, sie an dieser Stelle zu lesen.

Jeder nicht oberflächliche Leser wird in diesem Buche vieles Aufklärende finden.

R. Peierls.

Colloids, by ERNEST S. HEDGES. 272 Seiten. Edward Arnold & Co., London 1931. Preis 12/6 net.

Das kleine Buch verzichtet von vornherein darauf, ein vollständiger, alle Teile der Kolloidchemie gleichmässig behandelnder Grundriss zu sein. Es ist das Ergebnis einer originellen Kreuzung aus elementaren Vorlesungen, die für einen weiteren Kreis von Studierenden an der Londoner Universität gehalten wurden, und einer angelegten Sammlung von Literaturauszügen aus den letzten Jahren, mit deren Hilfe der moderne Stand der einzelnen Probleme wiedergegeben wird. Dass dieser Versuch als überaus anregend und gelungen bezeichnet werden darf, ist vor allem der klaren und kritischen Darstellungsweise des Verfassers zuzuschreiben. Gewiss werden manche Kolloidchemiker, je nach ihrer Einstellung, einzelne wichtige Abschnitte allzu sehr vernachlässigt finden. Dafür wird man durch eine ganz vorzügliche Darstellung der sonst oft weniger liebevoll ausgeführten Eigenschaften und chemischen Reaktionen von Gelen entschädigt, zu welcher der Autor durch reiche, eigene Erfahrungen auf diesem Arbeitsgebiete besonders berufen war. *W. Pauli.*

Identität und Wirklichkeit, von ÉMILE MEYERSON. Deutsch von KURT GRELLING. Eingeleitet und mit Anmerkungen versehen von LEON LICHTENSTEIN. XL + 534 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis geh. M. 21.—, geb. M. 24.—.

MEYERSON, von Geburt Pole, erhielt seine Ausbildung in Deutschland und siedelte dann nach Frankreich über, wo er zuerst als Chemiker tätig war. Durch seine Beschäftigung mit der Geschichte der Chemie, zu der ihn HERMANN KOPPS Werk anregte, kam er zu erkenntnistheoretischen Untersuchungen, die er im Laufe der Zeit auf alle Zweige der Naturwissenschaft, besonders die Physik, ausdehnte. Seine Wahlheimat Frankreich, in der das Interesse an derartigen Untersuchungen (man denke an BERGSON, POINCARÉ u. a.) immer wach gewesen ist, war diesen Bestrebungen günstig, und so liegen bis heute vier grosse Werke vor, die die Frucht der MEYERSONschen Studien darbieten. Den Reigen eröffnete 1908 „Identité et Réalité", an deren dritte Auflage von 1926 sich die (ausgezeichnet lesbare) Übersetzung von GRELLING anschliesst. Was den Verfasser hauptsächlich interessierte, war die unbewusste Art, in der der forschende Naturwissenschaftler denkt. Dazu bedurfte es einer eindringenden Analyse der Geisteserzeugnisse aller Jahrhunderte; diese historischen Studien finden ihren Niederschlag in einer ungeheueren Fülle von Zitaten und Belegen, mit denen das Werk ausgestattet ist. Die Ansichten der meisten grossen Physiker laufen darauf hinaus, dass sie glauben, mit den [illegible] matisch formulierten Naturgesetzen die Natur wirklich erklärt zu haben, d. h. sie glauben an die Realität ihres Weltbildes. MEYERSON ist entgegengesetzter Ansicht. Schlechthin rational, d. h. denknotwendig, kann die Natur nicht sein. Alle Gesetze (MEYERSON analysiert besonders ausführlich das Trägheitsprinzip und die Gesetze von der Erhaltung der Energie und Materie) lassen etwas Irrationales übrig, ja sie führen, wenn man sie ganz konsequent durchdenkt, geradezu auf Antinomien, womit natürlich nicht geleugnet wird, dass es an der Natur partiell Begreifbares gibt, und dass es zu den Grundeigenschaften des Geistes gehört, nicht eher zu ruhen, als bis die Schranke der Irrationalität immer weiter zurückgeschoben wird. Diese Überlegungen werden an den verschiedensten, historisch vorliegenden Theorien durchgeführt. Da wir im Deutschen über wenig erkenntniskritische Literatur verfügen, die sich, gestützt auf wirkliche physikalische Sachkenntnis, mit den erkenntnistheoretischen Problemen der Naturwissenschaften beschäftigt, so kann man diese Übersetzung, die auf die Initiative des Leipziger Mathematikers LICHTENSTEIN, der das Buch auch mit einer Einleitung und einer Reihe von Anmerkungen versehen hat, zurückzuführen ist, nur begrüssen. *Doetsch.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.